

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра общей химии

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 541.1.076 (073)

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1. Общая химия: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *П.В. Згонник, В.А. Черняев*. СПб, 2019. 45 с.

Содержит методический материал и примеры решения заданий для рассмотрения на занятиях по каждому разделу.

Предназначены для студентов первого курса бакалавриата направления 22.03.02 профиля программы «Металлургия».

Научный редактор проф. *В.Е. Коган*

Рецензент проф. *Е.В. Сивцов* (Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)).

ВВЕДЕНИЕ

Роль химии в ключевых областях человеческой деятельности неоспорима. Metallургия основана на химических превращениях сложных веществ, содержащихся в полезных ископаемых, в металлы, переработке металлов, восстановлению металлов их соединений различными способами. В пирометаллургических процессах происходит также сжигание органического топлива. Гидрометаллургические процессы протекают в достаточно сложных системах, поэтому, для понимания их сущности нужны углублённые знания химии. Поэтому, инженер-металлург должен обладать достаточными знаниями в области химии.

Практические занятия проводятся с целью детальной проработки и закрепления теоретического материала, излагаемого на лекциях. Самостоятельная проработка лекционного материала, если она и проводится студентами, чаще всего, формальный характер и не приводит к удовлетворительному усвоению знаний. На практических занятиях преподаватель проверяет усвоение материала учебной программы и на конкретных примерах помогает студенту выработать навыки применения полученных знаний, затем, даёт студентам задания и проверяет их выполнение. Таким образом, обучение становится действенным и проходит в активной форме.

Методические указания призваны помочь студенту на практических занятиях. Они содержат контрольные вопросы по изучаемым темам, задания для самостоятельного выполнения и примеры их решения.

Методические указания предназначены для работы студентов на практических занятиях и повторения материала дома в необходимых случаях, при подготовке к промежуточному, итоговому контролю, выполнению домашних заданий и контрольных работ по дисциплине «Химия».

1. НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ВИДЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Перечень обсуждаемых вопросов:

1. Отличие простых соединений от сложных?
2. Основные классы неорганических соединений и связь между ними.
3. Солеобразующие и несолеобразующих оксиды.
4. Средние, кислые и основные соли.
5. Двойные соли.
6. Структура названий оксидов, кислот и их солей VII, VI, V, IV групп Периодической Системы элементов.
7. Тривиальные названия химических веществ.
8. Принципиальное отличие химических превращений от физических процессов.
9. Принципы классификации химических реакций.
10. Принцип Бертолле.

Задания.

1. Назвать соединения и расставить в них степени окисления элементов:

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. $Y(OH)_2NO_3$ | 6. $[Ni(NH_3)_6] SO_4$ |
| 2. $(ScOH)_3PO_4$ | 7. $(MgOH)_2SeO_3$ |
| 3. Ba_3N_2 | 8. $(MgOH)_2SeO_3$ |
| 4. $Ca(HCr_2O_7)_2$ | 9. $(SrOH)_2WO_4$ |
| 5. $(MgOH)_3PO_4$ | 10. $Co[(NH_3)_6]SO_4$ |

2. Написать формулы предложенных веществ и расставить степени окисления элементов.

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1. гексацианоферат(III)калия | 6. цинкат натрия |
| 2. хлорноватая кислота | 7. ортосиликат кальция-магния |
| 3. периодат ртути (II) | 8. сульфат гидроксоалюминия |
| 4. ортоборная кислота | 9. тиосульфит натрия |
| 5. сульфат гексаамминоникеля | 10. тритиокарбонат калия |

3. Написать все возможные продукты реакции и назвать их:

1. гидроксид натрия + гидрокарбонат натрия
2. гидроксид железа(II) + фосфорная кислота
3. гидроксид калия + тиоугольная кислота
4. гидроксид железа (III) + серная кислота.
5. гидроксид скандия + бромистоводородная кислота
6. гидроксид кобальта (III) + серная кислота
7. гидроксид цинка+ ортофосфорная кислота.
8. гидроксид лантана (III) + бромоводородная кислота.
9. гидроксид кадмия + вольфрамовая кислота

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Перечень обсуждаемых вопросов:

1. Закон сохранения массы.
2. Закон кратных отношений, его роль в формировании научной методологии.
3. Определение химического эквивалента, эквивалентной массы и эквивалентного объёма.
4. Закон эквивалентов.
5. Расчёт эквивалентной массы кислоты, основания, соли?
6. Закон постоянства состава. Дальтониды и бертоллиды. Для какого из упомянутых классов веществ это закон не выполняется и почему.
7. Моль.
8. Закон Авогадро и какие следствия из него.
9. Относительная плотность газа по водороду и относительная плотность газа по воздуху.
10. Свойства идеального газа. Отличия реальных газов от идеального.
11. Парциальное давление, закон Дальтона.
12. Уравнение Менделеева Клапейрона.
13. Правило Дюлонга и Пти.
14. Роль сыграли Основные законов в развитии фундаментальной химии и смежных прикладных дисциплин.

Примеры решения задач

Пример1: Вычислить относительную плотность этана C_2H_6 по водороду и воздуху.

Решение: Из закона Авогадро вытекает, что относительная плотность одного газа по другому равна отношению молярных масс этих газов, т.е. $D=M_1/M_2$. Если $M_1(C_2H_6)=30$ г/моль, M_2

$(H_2)=2$ г/моль, M_3 (воздух)=29 г/моль, то относительная плотность этана по водороду $D(H_2)=30/2=15$.

Относительная плотность этана по воздуху: $D(воздух)=30/29=1,03$, т.е. этан в 15 раз тяжелее водорода и в 1,03 раза тяжелее воздуха.

Пример 2: В сосуде объёмом $0,05$ м³ при температуре 25 °C содержится смесь из $0,02$ м³ этилена под давлением $83,95$ кПа и $0,015$ м³ метана по давлением $95,94$ кПа. Найдите общее давление газов в сосуде.

Решение: Если в газовой смеси нет взаимодействия, то общее давление газовой смеси $P_{общ}$ равно сумме парциальных давлений газов входящих в эту смесь $P_{общ} = P_1+P_2+P_3+\dots+P_n$. Определяем парциальное давление каждого из газов:

$$P(C_2H_4)=P(C_2H_4) \cdot V(C_2H_4)/V=83,95 \cdot 0,02/0,05=33,58 \text{ кПа}$$

$$P(CH_4)=P(CH_4) \cdot V(CH_4)/V=95,94 \cdot 0,015/0,05=28,78 \text{ кПа}$$

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов:

$$P_{общ}=33,58+28,78=62,36 \text{ кПа.}$$

Пример 3: Определите эквивалентную массу металла и его атомную массу, если $1,215$ кг его вытесняют из серной кислоты $1,12$ м³ водорода при нормальных условиях. Степень окисления металла в соединении +2.

Решение: Эквивалент – это количество вещества, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает его в химических реакциях. Массу одного эквивалента вещества (элемента) называют эквивалентной массой. По условию задачи из серной кислоты металл вытесняет $0,1$ кмоль атомов водорода или $0,05$ кмоль молекул.

$$n=1,12 \text{ м}^3/22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}=0,05 \text{ кмоль}$$

Следовательно, эквивалентная масса металла равна:

$$\mathcal{E}=1,215 \text{ кг}/0,1 \text{ кмоль}=12,15 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}=12,15 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентная масса элемента связана с атомной массой соотношением: $\mathcal{E} = M/Z$, где Z – степень окисления элемента.

Следовательно: $M = \mathcal{E} \cdot Z = 24,3$ г/моль.

Пример 4: Вычислить эквивалентную массу H_2SO_4 для реакции:



Решение: Значение эквивалента вещества зависит от того, в какой конкретной реакции участвует это вещество. Эквивалентная масса основания может быть вычислена как частное от деления молярной массы основания на его кислотность, определяемую числом гидроксогрупп вступающих в реакцию. Для вычисления эквивалентной массы кислоты необходимо молярную массу кислоты разделить на ее основность, определяемую числом атомов водорода, замещающихся на атомы металла.

Для вычисления эквивалентной массы соли нужно молярную массу соли разделить на произведение числа атомов металла в молекуле соли на его степень окисления.

В реакции (1) 1 моль H_2SO_4 взаимодействует с 1 моль KOH и получается 1 моль KHSO_4 . Следовательно, для данной реакции эквивалентная масса кислоты равняется молярной массе кислоты.

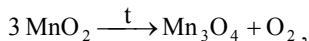
$$\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 1 = 98 \text{ г/моль.}$$

В реакции (2) 1 моль H_2SO_4 взаимодействует с 1 моль Mg и образует 1 моль MgSO_4 . В результате замещается 2 атома водорода на 1 атом металла в степени окисления +2. Следовательно, для данной реакции эквивалентная масса равняется половине ее молярной массы.

$$\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 2 = 49 \text{ г/моль}$$

Пример 5. Оксид марганца (IV) при прокаливании теряет кислород, образуя Mn_3O_4 . Какой объем кислорода при температуре 27°C и давлении 1,1 атм. выделится из 0,58 кг MnO_2 ?

Решение. Запишем уравнение реакции разложения:



из которого следует, что 3 моль MnO_2 дают 1 моль кислорода.

Найдем количество вещества MnO_2 :

$$n_{(\text{MnO}_2)} = \frac{m_{(\text{MnO}_2)}}{M_{(\text{MnO}_2)}} = \frac{580}{87} = 6,67 \text{ моль},$$

следовательно, образуется

$$n_{(\text{O}_2)} = \frac{n_{(\text{MnO}_2)}}{3} = \frac{6,67}{3} = 2,223 \text{ моль}.$$

Учитывая, что 1 атм. = 101325 Па, по уравнению Менделеева–Клапейрона получим:

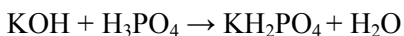
$$V_{(\text{O}_2)} = \frac{nRT}{P} = \frac{2,223 \cdot 8,31 \cdot 300}{1,1 \cdot 101325} = 0,05 \text{ м}^3.$$

Задачи

- 1 Какой объём водорода (условия нормальные) необходимо затратить для восстановления 8 граммов CuO ?
- 2 При прокаливании 21,66 г оксида некоторого металла выделилось 1,12 л кислорода, измеренного при нормальных условиях. Определить эквивалентную массу металла.
- 3 Какой объём углекислого газа (условия нормальные) выделится при прокаливании 125 г известняка, массовая доля CaCO_3 в котором составляет 80%?
- 4 В воде растворили 8,0 грамма некоторой безводной щёлочи. При пропускании через раствор газообразного хлористого водорода раствор поглотил 4,48 л HCl , измеренного при нормальных условиях. Определить эквивалентную массу щёлочи.
- 5 Массовые доли кремния и водорода, входящие в состав соединения, соответственно равны 91,3% и 8,7%. Определить формулу соединения, если плотность его паров по воздуху составляет 3,172

- 6 В баллоне объёмом 5 л находится аммиак под давлением 620 кПа при температуре 22 °С. Какая масса гидросульфата аммония может быть получена, если аммиак пропустить через избыток серной кислоты?
- 7 Навеску фосфорного удобрения подвергли анализу. В результате ряда превращений было получено 6,2 г фосфата кальция. Определить массовую долю фосфора в удобрении.
- 8 При сгорании 3,2 г некоторого вещества выделилось 2,24 л азота, измеренного при н.у., и 3,6 г воды. Определить формулу соединения, если плотность его паров по водороду равна 16.
- 9 Через 50 г 15% раствора иодида натрия пропускали хлор. При этом выделилось 5,6 г-иода. Определить выход реакции.
- 10 При разложении 12,25 г бертолетовой соли образовалось 336 мл кислорода, измеренного при н.у. Определить массовую долю KCl в сухом остатке после протекания реакции.
- 11 30 г пирита, в котором содержится 80 масс.% FeS₂ (остальное – примеси) подвергли обжигу. Определить какой объём сернистого газа, измеренного при н.у., выделится в ходе реакции. Примеси в реакцию не вступают.
- 12 Вычислить, какая масса кальциевой селитры может быть получена из гидроксида кальция массой 148г, в котором массовая доля примесей составляет 8%.
- 13 В двухкамерном сосуде с перегородкой находилось: в первой камере – 8 л аргона при давлении 100000 Па, во второй – 3,5 л кислорода при давлении 780 мм.рт.ст. Перегородку убрали. Рассчитать общее давление в сосуде, а также парциальные давления каждого из газов.
- 14 Некоторый металл образует два оксида, причём массовая доля металла в одном из них – 80 %, а во втором – 88,9%. Вычислить эквивалентную массу металла в том и другом случае.
- 15 Из баллона выпустили часть газа. Какая часть газа осталась в баллоне после того, как давление в нём уменьшилось в три раза? Газ идеальный.

- 16 Назвать исходные вещества и все возможные продукты и вычислить эквивалентную массу кислоты в реакции



- 17 Баллон ёмкостью 50 л, содержащий газ под давлением 10 атм, находился под навесом на улице при температуре -35°C . Каким будет давление газа в баллоне после того, как баллон внесут в помещение с температурой $+25^\circ\text{C}$?

- 18 Назвать исходные вещества и продукты и вычислить эквивалентную массу сульфата меди в реакции



- 19 Через раствор, в котором содержалось 200 грамм едкого натра, пропустили $11,2\text{ м}^3$ сернистого газа. Какое количество соли образовалось?

- 20 Аэростат с жёсткой оболочкой заполнен гелием под давлением 2 атм. В приземном слое воздуха температура составляет $+25^\circ\text{C}$; в верхних слоях атмосферы -10°C . Как изменится давление в оболочке аэростата, после взлёта и подъёма на высоту?

- 21 Плотность паров некоторого углеводорода по воздуху составляет 2,68. При сжигании 3,9 г этого вещества образовалось 2,7 г воды и 3,36 л углекислого газа. Определить молекулярную массу углеводорода.

- 22 Вещество содержит (по массе) 40,21% калия, 26,80% хрома и 32,99% кислорода. Найти его простейшую формулу

- 23 Рассчитать массу 1 м^3 аргона а) при нормальных условиях ; б) при давлении 10 атм. и температуре 27°C .

- 24 При окислении 16,74 грамм двухвалентного металла образовалась 21,54 грамма его оксида. Вычислите эквивалентную массу металла и его оксида. Чему равна атомная масса металла?

3. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Атом любого элемента состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, в целом же атом – система электронейтральная. Атомное ядро состоит из нуклонов: протонов (заряд +1, массовое число 1) и нейтронов (заряд 0, массовое число 1). Заряд ядра, равный порядковому номеру элемента в таблице Д.И. Менделеева, совпадает с числом протонов: массовое число ядра равно суммарному количеству протонов и нейтронов. У одного элемента возможно существование атомов с различным массовым числом ядер – изотопов, т.е. атомов с различным числом нейтронов и одинаковым числом протонов.

Согласно современным представлениям, электрон обладает одновременно свойствами волны и частицы, поэтому для описания его поведения нельзя пользоваться привычными характеристиками, такими как скорость и траектория движения. Вместо этого используют полную энергию электрона (сумма потенциальной и кинетической энергии) и вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства.

Состояние электрона в атоме описывается волновой функцией, входящей в волновое уравнение Шрёдингера. Из математического анализа уравнения вытекает дискретность значений энергии электрона, момента количества орбитального движения и проекции этого момента на выделенное в пространстве направление. Дискретность выражается квантовыми числами: главным – n , орбитальным – l , магнитным – m_l . Три указанных квантовых числа описывают состояние единственного электрона в поле атомного ядра. Четвёртое квантовое число – m_s , называют спиновым необходимо при описании многоэлектронного атома. Волновая функция при заданных значениях трёх квантовых чисел (n, l, m_l) описывает энергетическое состояние электрона, а квадрат её значения, вычисленный в точке пространства с определёнными координатами — вероятность нахождения электрона в этой точке. Поскольку теоретически с некоторой

ненулевой вероятностью пребывания электрона возможно в любой точке пространства, в том числе и на достаточно большом удалении от данного атома, вводится понятие атомной орбитали (АО) – области пространства, в которой сосредоточено 90% электронной плотности. Эта область, называемая также электронным облаком, сосредоточена в пределах граничной поверхности с равной электронной плотностью, и имеет определённый размер, форму и ориентацию. Таким образом, форма и размер АО могут быть различными.

Главное квантовое число – n определяет энергию АО и номер энергетического уровня, на котором находится электрон и может принимать значения от единицы до бесконечности.

Орбитальное квантовое число – ℓ определяет форму АО и энергетический подуровень и может принимать значения от нуля до $n-1$.

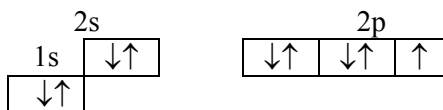
Магнитное квантовое число – m_ℓ определяет пространственную ориентацию данной АО и отчасти её форму и может принимать значения от $-\ell \dots 0 \dots +\ell$.

Спиновое квантовое число – m_s характеризует собственный момент импульса и связанный с ним магнитный момент, и может принимать значения $\pm 1/2$.

Число АО в пределах энергетического подуровня определяется числовым значением магнитного квантового числа ($2\ell + 1$). Число АО в пределах всего энергетического уровня равно сумме АО всех его подуровней.

Последовательность распределения электронов в атоме по мере увеличения значений ℓ и n выражается электронными паспортами или электронно-графическими формулами. В первом случае энергетические уровни обозначают цифрами, а подуровни – буквами с верхним индексом указывающим число электронов. Во втором случае атомные орбитали условно обозначают квантовыми ячейкам, а электроны векторами, что даёт возможность показать различие в ориентации их спинов: \uparrow и \downarrow .

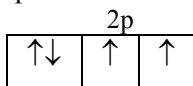
Так строение атома фтора выражается электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^5$ и электронно-графической формулой:



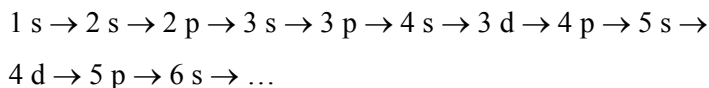
При заполнении АО действует принцип Паули, из которого следует, что в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором значений четырёх квантовых чисел. Состояние электронов в атоме должно отличаться значением хотя бы одного квантового числа.

Принцип Паули определяет ёмкость (максимальное число электронов) энергетических уровней и подуровней, которая соответственно равна $2n^2$ и $2(2\ell + 1)$ т.е. удвоенному числу АО.

Заполнение энергетических подуровней подчиняется правилу Хунда, согласно которому электроны в основном состоянии в атоме располагаются так, чтобы модуль суммарного спина всех электронов подуровня был максимальным. Например, четыре валентных р – электрона атома кислорода размещаются в квантовых ячейках следующим образом:

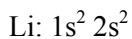


Закономерная последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней в атомах с увеличением порядкового номера элемента выражается правилами В.М. Клечковского, которое называют правилом суммы $n + \ell$. Согласно первому правилу, порядок заполнения определяется возрастанием этой суммы, а при одинаковом её значении, действует второе правило: первым заполняется подуровень с меньшим значением n в этой сумме:

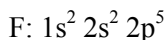


Правило В.М. Клечковского позволяет заранее предвидеть появление в периодической системе Д.И. Менделеева рядов из d - , а затем из f - элементов, которые вклиниваются между s – и p – элементами больших периодов.

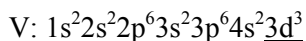
Принадлежность элемента к электронному семейству определяется характером заполнения энергетических подуровней: s-элементы – заполнение внешнего s- подуровня при наличии на предвнешнем уровне двух или восьми электронов, например:



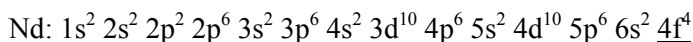
p- элементы – заполнение внешнего p- подуровня, например:



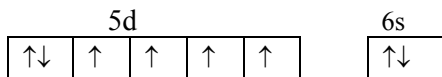
d- элементы – заполнение предвнешнего d- подуровня, например:



f- элементы – заполнение f- подуровня второго снаружи уровня, например:



Если на валентных энергетических уровнях имеются вакантные АО, то при возбуждении атома (получении ими порции энергии) становится возможным «разъединение» валентных электронов, то есть, их переходы с тех подуровней, где все АО заняты полностью ($\downarrow\uparrow$) или частично (\downarrow) на другие валентные подуровни того же уровня, имеющие незаполненные АО. При этом с тех АО, которые в основном (соответствующем минимальной энергии атома) состоянии были заняты полностью, «уходит» по одному электрону последовательно, т.е. возможно несколько возбуждённых состояний. Возбуждение меняет валентное состояние атома (число его неспаренных электронов). Например, валентными электронами атома осмия в основном состоянии являются следующее: $5d^6 6s^2$. Их распределение по квантовым ячейкам:



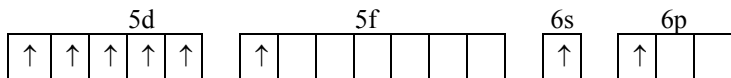
(атом осмия находится в 4-валентном состоянии).

При этом как на пятом, так и на шестом уровнях имеются вакантные АО. Получение атомом осмия двух последовательных

порций энергии приводит к следующим возбуждённым состояниям:
 O_{s^*}



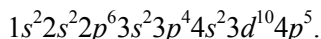
(атом осмия находится в шести валентном состоянии;
 $O_{s^{**}}$



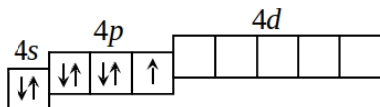
(атом осмия находится в 8 – валентном состоянии).

Пример Составить электронную формулу атома брома и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей в нормальном и возбужденном состояниях.

Решение. Порядковый номер брома – 35, следовательно атом брома имеет 35 электронов. Бром находится в четвёртом периоде Периодической системы, следовательно, АО с $n = 1, 2$ и 3 заполнены полностью. Бром относится к р-элементам, следовательно, заполнен $4s$ -подуровень. В ряду $4p$ -элементов бром – пятый элемент, следовательно, на $4p$ -подуровне – 5 электронов. Таким образом, электронная формула брома:

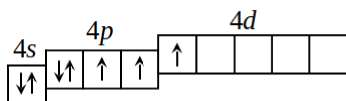


Валентными орбиталями в этом атоме являются орбитали внешнего (четвёртого) электронного слоя, т. е. $4s$ -, $4p$ - и незаполненные $4d$ -орбитали. Графически схема заполнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:



В таком состоянии бром имеет валентность 1, которой соответствуют степени окисления $-1, +1$.

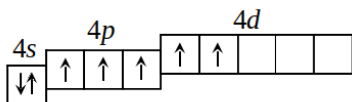
При затрате некоторой энергии спаренный р-электрон перейдёт на свободную d-орбиталь – первое возбужденное состояние брома:



Br*:

В первом возбужденном состоянии бром имеет валентность 3, которой соответствует степень окисления +3.

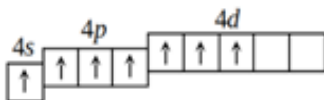
Если атому брома было передано ещё некоторое количество энергии, то и следующий р-электрон также перейдёт на свободную d-орбиталь. Таким образом образуется второе возбужденное состояние брома:



Br**:

Во втором возбужденном состоянии бром имеет валентность 5, которой соответствует степень окисления +5.

При передаче атому брома ещё некоторого количества энергии s-электрон также перейдёт на свободную d-орбиталь – будет реализовано третье возбужденное состояние брома:



Br***:

В третьем возбужденном состоянии бром имеет валентность 7, которой соответствует степень окисления +7.

Задания

Для атомов указанных элементов

1. Определить число протонов и нейтронов (для изотопа, массовое число которого ближе всего к атомной массе элемента).

2. Составить электронные паспорта и электронно-графические схемы в основном состоянии и возбуждённых состояниях (если таковые существуют) и определить электронное семейство.
3. Указать валентные электроны, распределить их по квантовым ячейкам в основном и возбуждённых состояниях и определить валентность в каждом из них.
4. Показать на ваших примерах применение принципа Паули и правила Хунда (для валентных электронов).

Для ионов (правый столбец таблицы) составить электронные паспорта и электронно-графические схемы. Привести примеры химических соединений, в состав которых входят данные ионы.

Таблица 1

Вариант	Порядковые номера элементов	Ионы
1	81, 39	Ca^{2+}
2	82, 40	Al^{3+}
3	3, 41	Tl^{+}
4	4, 42	S^{2-}
5	5, 43	K^{+}
6	6, 44	Sb^{3+}
7	7, 45	Fe^{2+}
8	8, 46	Γ
9	9, 47	Cu^{2+}
10	10, 48	Bi^{3+}

Дать характеристику свойств элементов (табл. 1 столбец 2) ответив на вопросы.

1. Какие элементы являются металлами, какие – неметаллами?
2. Определить максимальную, минимальную и промежуточные степени окисления.
3. Какие свойства проявляют элементы: восстановительные, окислительные или окислительно-восстановительную двойственность?
4. Дать формулы высших существующих оксидов, гидроксидов и гидридов этих элементов и назвать их?

5. Какими кислотно-основными свойствами обладают эти оксиды и гидроксиды?
6. Химические свойства элемента.
Ответ иллюстрировать уравнениями реакций.

4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Перечень обсуждаемых вопросов:

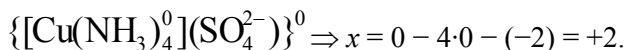
1. Отличие комплексных соединений от остальных химических соединений?
2. Особенности строения комплексного соединения. Внутренняя и внешняя координационная сфера, центральный атом (ион) лиганды.
3. Принципы номенклатуры комплексных соединений. Примеры названий катионных, анионных и нейтральных комплексов.
4. Химическая связь в комплексных соединениях. Теоретические подходы описания химической связи в комплексных соединениях. Механизм химической связи в комплексных соединениях с позиций метода валентных связей.
5. Особенности пространственного строения внутренней координационной сферы?
6. Диссоциация комплексных соединений. Количественные характеристики этого процесса.
7. Какие классы комплексных соединений.
8. Спектральные свойства комплексных соединений.

Примеры решения заданий

Пример. Для соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ определить комплексообразователь, его степень окисления, координационное число. Указать лиганды, внутреннюю и внешнюю координационные сферы, заряд комплексного иона. Назвать координационное соединение и определить, к какому классу оно относится. Написать уравнения первичной и вторичной диссоциации. Составить выражение для общей константы нестойкости.

Решение. Комплексообразователь – Cu.

Степень окисления +2:



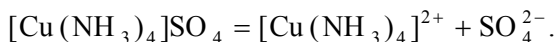
Координационное число = 4.

Лиганды – молекулы аммиака (NH_3).

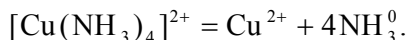
Внутренняя сфера: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; внешняя сфера: SO_4^{2-} .

Название соединения: сульфат тетраамминомеди (II); класс – амминокомплексы.

Первичная диссоциация:



Вторичная диссоциация:



Общая константа нестойкости: $K_n = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$.

Задания

Для заданных соединений определить комплексобразователь, его степень окисления, координационное число. Указать лиганды, внутреннюю и внешнюю координационные сферы, заряд комплексного иона. Назвать координационное соединение и определить, к какому классу оно относится. Написать уравнения первичной и вторичной диссоциации. Составить выражение для общей константы нестойкости.

1. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.
2. $\text{Al}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$; $\text{Rb}[\text{SbBr}_6]$.
3. $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.
4. $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.
5. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.
6. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$.
7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$; $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

5. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Раствором называется гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или большего числа компонентов. В простейшем случае в растворе присутствуют два компонента: растворитель и растворенное вещество. Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если оба компонента до растворения находились в одном агрегатном состоянии, то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

Состав раствора, выраженный количественно, называется концентрацией. В химической практике наиболее употребительны следующие способы выражения концентрации:

1. массовая доля (массовые проценты) – отношение массы растворённого вещества к массе раствора (домноженное на 100%): w

$$\omega = m_B \cdot 100 / (m_A + m_B),$$

где А – растворитель, В – растворённое вещество;

2. молярная доля (χ) (молярные проценты) – отношение количества молей растворённого вещества к общему числу молей всех компонентов, составляющих данное количество раствора (домноженное на 100%):

$$\chi = n_B / (n_B + n_A);$$

3. молярная концентрация (C_m) – количество молей растворённого вещества в одном литре раствора:

$$C_m = n_B / V \text{ (моль/л);}$$

4. нормальная (эквивалентная) концентрация (C_n) – количество эквивалентов растворённого вещества в одном литре раствора:

5. практическая шкала концентраций (моляльная концентрация, моляльность) (C_m) – количество молей растворённого вещества в одном килограмме растворителя (воды):

$$C_m = n_B / m_A \text{ (моль/кг H}_2\text{O)};$$

$C_n = \alpha / V$ (экв./л); $\alpha = v_B \cdot z$, где z - число эквивалентов в 1 моле

Пример Вычислите процентную (ω), молярную (C_m), нормальную (C_n), моляльную (C_m) концентрации и мольную долю (χ) водного раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 мл воды, если плотность этого раствора $1,031 \text{ г/см}^3$.

Решение: Вычислим процентную концентрацию (ω). Найдем массу раствора:

$$m = m_B + m_A = 18 + 282 = 300 \text{ (г)},$$

$$\omega = m_B / m = 18 \cdot 100 / 300 = 6 \text{ (\%)}.$$

Вычислим моляльную концентрацию (C_m). Найдем количество молей H_3PO_4 :

$$n_B = m_B / M_B = 18 / 98 = 0,184 \text{ (моль)},$$

$$C_m = n_B \cdot 1000 / m = 0,184 \cdot 1000 / 300 \text{ (моль/кг H}_2\text{O)}.$$

Вычислим количество молей H_2O и найдем мольную долю (χ):

$$n_A = m_A / M_A = 282 / 18 = 15,667 \text{ (моль)},$$

$$\chi = n_B / (n_B + n_A) = 0,184 / (0,184 + 15,667) = 0,0116$$

Вычислим молярную концентрацию (C_m). Найдем объём раствора H_3PO_4 :

$$V = m / \rho = 300 / 1,031 = 290,98 \text{ (мл)} = 0,291 \text{ (л)},$$

$$C_m = n_B / V = 0,184 / 0,291 = 0,632 \text{ (моль/л)}$$

Вычислим нормальную концентрацию (C_n). Найдем эквивалентную массу H_3PO_4 :

$$\mathcal{E}_B = M/3 = 98/3 \text{ (г/моль.)}$$

Найдем количество эквивалентов H_3PO_4 :

$$\alpha = m/\mathcal{E} = 18 \cdot 3/98 = 0,551 \text{ (экв.)},$$

$$C_n = \alpha/V = 0,551/0,291 = 1,893 \text{ (экв./л)}$$

Задания.

Выразите концентрацию раствора всеми возможными способами:

Таблица 2

Задание	Вещество	Концентрация раствора	Плотность раствора, г/см ³
1	HNO_3	10,4 экв/л	1,31
2	H_2SO_4	40 %	1,303
3	ZnSO_4	87 г/л	1,084
4	H_3PO_4	3 мол. %	1,08
5	KOH	0,12 моль/кг	1,0
6	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0,25 моль/л	1,174

6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вода является чрезвычайно малодиссоциированным веществом. В начале XX века на основании измерения электрической проводимости высокочистой воды было определено, что 1 килограмм (или 1 литр) воды содержат 10^{-7} моль ионов водорода и, соответственно, столько же ионов гидроксила. Диссоциация воды описывается следующим уравнением:



Согласно закону действующих масс, константа равновесия этой реакции

$$K' = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \quad (1)$$

(a – активность, эффективная, действующая концентрация данного компонента, см. лекции). Однако, диссоциация воды происходит в столь незначительной степени, что активность воды в воде численно равна её концентрации и составляет 55,56 моль/л. Перенесём все постоянные в левую часть уравнения и получим выражение:

$$\begin{aligned} K_{\text{H}_2\text{O}} &= K' a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} \\ K_{\text{H}_2\text{O}} &= a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}. \end{aligned} \quad (2)$$

или приближённо

$$K_{\text{H}_2\text{O}}' = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называется ионным произведением (ИП) воды. ИП описывает равновесие диссоциации воды, и это равновесие «работает» во всех водных растворах. Из рассмотрения уравнений (2,3) вытекает, что невозможно независимо изменять концентрацию H^+ - ионов в растворе, предполагая, что концентрация OH^- - ионов останется неизменной. Нетрудно рассчитать концентрацию ионов водорода и гидроксила в 0,001 н HCl. соляная кислота – сильная кислота, она полностью диссоциирована на ионы, соответственно, $[\text{H}^+] = C_{\text{N}}(\text{HCl}) = 10^{-3}$ моль/л. В соответствии с уравнением (1), в данном растворе $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ моль/л. Рассуждая аналогично, прихо-

дим к выводу, что в 0,01 н растворе NaOH содержится $[H^+] = 10^{-2}$ моль/л, а $[OH^-] = 10^{-12}$ моль/л. И так, в кислом растворе количество ионов водорода больше 10^{-7} моль/л (или моль/кг) в нейтральных – равно, в щелочных – меньше указанной величины.

Для характеристики кислотно-основных свойств растворов по предложению датского физико-химика С. Сёрнсена используют водородный показатель, рН. *Водородный показатель, рН равен величине десятичного логарифма активности ионов водорода, взятого с противоположным знаком.* Аналогично рассчитывают гидроксильный показатель рОН, равный отрицательному значению десятичного логарифма активности ионов гидроксидов.

$$pH = -\lg a_{H^+}; \quad pOH = -\lg a_{OH^-} \quad (4)$$

Логарифмированием уравнения (1) получаем:

$$pH + pOH = 14. \quad (5)$$

В чистой воде (нейтральная среда) $pH = pOH = 7$. В кислой среде $pH < 7$, в щелочной среде $pH > 7$.

В неидеальных растворах (жидких и твёрдых) наблюдается более сложный характер взаимодействия между различными компонентами раствора, и зависимости свойств реальных растворов от концентрации лишь приближённо соответствуют наблюдаемым в случае идеальных растворов. Для учёта отклонения состояния реальных растворов от идеальных, Льюис предложил использовать в термодинамических соотношениях вместо концентрации активность. По смыслу активность является некоей действующей концентрацией вещества в реальном растворе. Активность феноменологически учитывает суммарный вклад всех дополнительных межчастичных взаимодействий (не уточняя детально характеристики и долю каждого из них), отличающих реальный раствор от идеального. Активность связана с концентрацией через коэффициент активности: $a_i = [C_i] \cdot \gamma_i$.

Активность иона равна произведению его моляльности на моляльный коэффициент активности γ_i :

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot \gamma_{H^+} \quad (6)$$

где $[H^+]$ - моляльная концентрация ионов H^+ в моль/кг. Отсюда после логарифмирования получаем формулы для расчета рН в кислых растворах:

$$pH = -\lg[H^+] - \lg \gamma_{H^+} \quad (7)$$

и в щелочных растворах:

$$pOH = -\lg[OH^-] - \lg \gamma_{OH^-}; \quad pH = 14 - pOH. \quad (8)$$

Для сильных кислот и щелочей, полностью диссоциированных на ионы,

$$[H^+] = z \cdot C_k \text{ и } [OH^-] = z \cdot C_{щ}, \quad (9)$$

где C_k и $C_{щ}$ - моляльные концентрации кислоты и, соответственно, щелочи, z - основность кислоты или кислотность основания.

Среднеионные моляльные коэффициенты активности ионов в бинарных растворах находят в справочниках или рассчитывают. При ионной силе раствора менее 0,1 моль/кг используют уравнение второго приближения теории Дебая и Хьюкеля:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (10)$$

При ионной силе раствора от 0,1 до 1 моль/кг коэффициент активности рассчитывают по полуэмпирическому уравнению Дэвис:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (11)$$

где z_i - заряд иона, A - теоретический коэффициент, равный для водных растворов 0,51 при 298 К, I - ионная сила раствора, равная полусумме произведений концентраций всех ионов в растворе на квадраты их зарядов:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2 \quad (12)$$

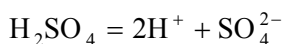
В разбавленных растворах, при $C < 10^{-4}$ моль/кг, ионная сила близка к нулю, а коэффициент активности к единице.

Пример 1 Вычислить pH раствора серной кислоты концентрацией 0,3 % ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).

Решение: Перейдём к моляльной концентрации серной кислоты. Для этого выделим мысленно 100 г раствора, тогда масса серной кислоты составит 0,3 г, а масса воды – 99,7 г.

$$C_{m(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} m_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{0,3}{98 \cdot 0,0997} = 0,031 \text{ моль/кг}$$

По уравнению диссоциации:



из 1 моль серной кислоты образуется 2 моль H^+ , следовательно,

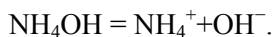
$$[\text{H}^+] = 2C_{m(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2 \cdot 0,031 = 0,062 \text{ моль/кг}$$

Вычислим значение pH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,062 = 1,21.$$

Пример 2 Найти pH раствора гидроксида аммония, концентрацией 0,5 моль/л; $K_{d(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение: Диссоциация гидроксида аммония протекает по реакции:



В растворе присутствуют OH-группы, следовательно вычисляем $[\text{OH}^-]$ по уравнению:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{d(\text{NH}_4\text{OH})} C_{M(\text{NH}_4\text{OH})}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Далее вычисляем pH:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(2,97 \cdot 10^{-3}) = 11,32.$$

Задания

1. Определить степень диссоциации и pH 1% уксусной кислоты, если её константа диссоциации равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, а плотность раствора – 1,00 г/мл
2. Определить степень диссоциации и pH лимонной кислоты концентрацией 120г/л, если её константа диссоциации равна $6,5 \cdot 10^{-2}$, а плотность раствора – 1,00 г/мл
3. Определить степень диссоциации и pH раствора фенола концентрацией 9,4г/л, если константа диссоциации равна $1,01 \cdot 10^{-10}$.
4. Выразить концентрацию 10% (по массе) раствора едкого кали всеми возможными способами. Плотность раствора – 1,090 г/см³.
5. Определить концентрацию пропионовой кислоты в растворе с pH= 3,03 Константа диссоциации бензойной кислоты составляет $1,34 \cdot 10^{-3}$
6. Рассчитать pH 0,025M раствора пропионовой кислоты. Константа диссоциации пропионовой кислоты составляет $1,34 \cdot 10^{-3}$
7. Выразить концентрацию 10% (по массе) раствора азотной кислоты всеми возможными способами и рассчитать pH среды. Плотность раствора – 1,054 г/см³.
8. Определить степень диссоциации и pH 2% синильной кислоты, если её константа диссоциации равна $5,0 \cdot 10^{-10}$. Плотность раствора составляет 1,01 г/мл.

7. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

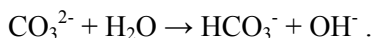
Перечень обсуждаемых вопросов:

1. Сущность процессов гидролиза. Её связь с процессами нейтрализации.
2. Перечень солей, подвергающихся гидролизу?
3. Особые случаи гидролиза.
4. Количественные характеристики гидролиза.
5. Закон разведения применительно к процессам гидролиза.
6. Меры для предотвращения нежелательного гидролиза.

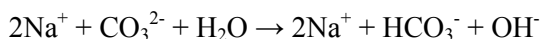
Примеры.

Пример 1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

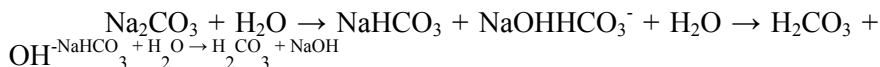
Решение: Соль Na_2CO_3 диссоциирует в воде на катион Na^+ и анион CO_3^{2-} , которым соответствуют сильное основание NaOH и слабая кислота H_2CO_3 . Таким образом, гидролизу будет подвержен только анион. В ходе реакции гидролиза (первая ступень) ион водорода молекулы воды присоединится к иону CO_3^{2-} :



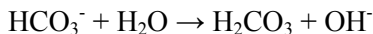
Для записи молекулярной формы уравнения гидролиза вначале добавим к левой и правой частям данного уравнения ион Na^+ (при этом учтём, что в соли Na_2CO_3 на 1 ион CO_3^{2-} приходится 2 иона Na^+):



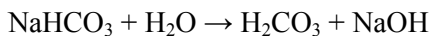
и скомбинируем в обеих частях уравнения катионы и анионы:



Ион HCO_3^- , соответствующий слабой кислоте H_2CO_3 , может подвергаться дальнейшему гидролизу (вторая ступень реакции гидролиза):



Прибавляя к обеим частям данного уравнения ионы Na^+ и комбинируя катионы и анионы, получим молекулярное уравнение реакции гидролиза по второй ступени:

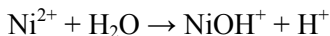


Вследствие образования иона OH^- в ходе гидролиза среда в растворе Na_2CO_3 будет щелочной.

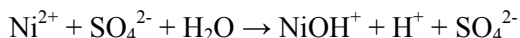
Пример 2. $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

Решение: Соль NiSO_4 диссоциирует в воде на катион Ni^+ и анион SO_4^{2-} , которым соответствуют слабое основание $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и

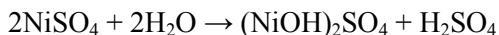
сильная кислота H_2SO_4 . Таким образом, гидролизу будет подвержен только катион. В ходе реакции гидролиза (первая ступень) гидроксид-ион молекулы воды присоединится к иону Ni^{2+} :



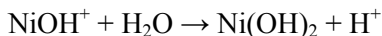
Для записи молекулярной формы уравнения гидролиза вначале добавим к левой и правой частям данного уравнения ион SO_4^{2-} :



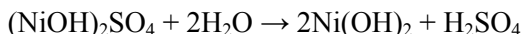
и скомбинируем катионы и анионы в обеих частях уравнения:



Ион NiOH^+ , соответствующий слабому основанию $\text{Ni}(\text{OH})_2$, может подвергаться дальнейшему гидролизу (вторая ступень):



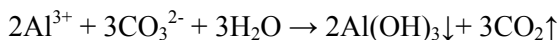
Прибавляя к обеим частям данного уравнения ионы SO_4^{2-} и комбинируя катионы и анионы, получим молекулярное уравнение реакции гидролиза по второй ступени:



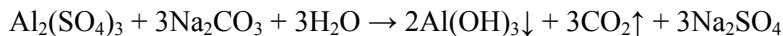
Вследствие образования иона H^+ в ходе гидролиза среда в растворе NiSO_4 будет кислой.

Пример 3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \dots$

Решение: Катиону Al^{3+} соответствует слабое основание $\text{Al}(\text{OH})_3$, аниону CO_3^{2-} – слабая кислота H_2CO_3 . Таким образом, при смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 произойдёт взаимоусиление гидролиза указанных ионов. Поскольку $\text{Al}(\text{OH})_3$ нерастворим, а кислота H_2CO_3 неустойчива и разлагается с выделением газообразного CO_2 , реакция гидролиза будет необратимой, причём пройдёт сразу по всем ступеням. Коэффициенты в левой части ионного уравнения подбирают таким образом, чтобы суммарный заряд ионов был равен нулю (поскольку продукты реакции являются незаряженными):

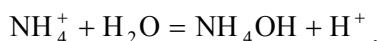


Запишем уравнение также в молекулярной форме:



Пример 4. Вычислить pH раствора сульфата аммония, концентрацией 0,1 моль/л.

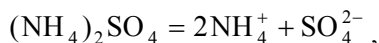
Решение. Составим ионное уравнение гидролиза:



Значение константы диссоциации гидроксида аммония $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Вычислим константу гидролиза:

$$K_h = \frac{K_w}{K_d} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}.$$

Найдем концентрацию ионов аммония. Согласно уравнению диссоциации сульфата аммония



$$C_{M(\text{NH}_4^+)} = 2C_{M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

В ходе гидролиза среда раствора кислая. Вычислим концентрацию ионов $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h C_{M(\text{NH}_4^+)}} = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2} = 1,069 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

и значение pH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,069 \cdot 10^{-5}) = 4,97.$$

Задания.

1. Написать уравнение гидролиза указанной соли. Указать кислотность среды.
1. сульфат магния

2. гипохлорит кальция.
3. тиосульфат калия
4. сульфита натрия
5. нитрат алюминия
6. сульфат аммония
7. формиат свинца.
8. роданид аммония.
9. фосфат калия
10. сульфат железа (II)

2. Составить схему совместного гидролиза двух солей:

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
2. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
3. $\text{Na}_2\text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
4. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
5. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BeSO}_4 \rightarrow$
6. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
7. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
8. $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
9. $\text{Na}_2\text{S} + \text{AlCl}_3 \rightarrow$
10. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NiCl}_2 \rightarrow$

3. Рассчитать неизвестные величины:

№ п/п	Соль	Концентрация, моль/л	Степень гидролиза	Константа гидролиза	pH
1	Na_2CO_3	0,1	?	?	?
2	KNO_2	?	?	?	4,5
3	NH_4Cl		10^{-4}	?	
4	NaF	?	$5 \cdot 10^{-3}$?	?
5	Na_2S	?	?	?	10,5

8. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферными называют растворы водородный показатель которых не изменяется при разведении и мало изменяется при добавлении сильных кислоты или основания. Такие растворы бывают кислыми или щелочными. Кислые растворы представлены слабой кислотой и солью этой кислоты. Щелочные растворы представлены слабым основанием и солью этого основания.

Пример 1. Вычислить pH ацетатного буферного раствора, содержащего по 1 моль/л уксусной кислоты и ацетата натрия.

Решение. Вычислим pH данного буферного раствора по формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_{d(\text{CH}_3\text{COOH})} + \lg \frac{C_{(\text{CH}_3\text{COONa})}}{C_{(\text{CH}_3\text{COOH})}} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg 1 = 4,75.$$

Пример 2. К 0,8 л 0,5 М раствора HCOOH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$) добавили 0,2 л 0,4 М раствора NaOH. Вычислить pH образовавшегося формиатного буфера.

Решение. Вычислим количество вещества HCOOH и NaOH:

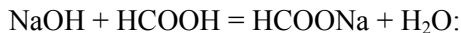
$$n_{(\text{HCOOH})} = C_{M(\text{HCOOH})} V_{(\text{HCOOH})} = 0,5 \cdot 0,8 = 0,4 \text{ моль},$$

$$n_{(\text{NaOH})} = C_{M(\text{NaOH})} V_{(\text{NaOH})} = 0,4 \cdot 0,2 = 0,08 \text{ моль}.$$

Объем буферного раствора V равен:

$$V = V_{(\text{HCOOH})} + V_{(\text{NaOH})} = 0,8 + 0,2 = 1 \text{ л}.$$

Определим количество вещества формиата натрия, образующегося по реакции:



$$n_{(\text{HCOONa})} = n_{(\text{NaOH})} = 0,08 \text{ моль}.$$

Найдём молярную концентрацию формиата натрия в буферном растворе:

$$C_{M(\text{HCOONa})} = \frac{n_{(\text{HCOONa})}}{V} = \frac{0,08}{1} = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Найдём остаточное количество вещества муравьиной кислоты:

$$n_{(\text{HCOOH})} = n_{(\text{HCOOH})_{\text{и}}} - n_{(\text{HCOOH})_{\text{р-ция}}} = 0,4 - 0,08 = 0,32 \text{ моль,}$$

$$n_{(\text{HCOOH})_{\text{р-ция}}} = n_{(\text{NaOH})} = 0,08 \text{ моль}$$

и ее молярную концентрацию в буферном растворе

$$C_{M(\text{HCOOH})} = \frac{n_{(\text{HCOOH})}}{V} = \frac{0,32}{1} = 0,32 \text{ моль/л.}$$

Определим pH буферного раствора

$$\text{pH} = \text{p}K_{d(\text{HCOOH})} + \lg \frac{C_{(\text{HCOONa})}}{C_{(\text{HCOOH})}} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} + \lg \frac{0,08}{0,32} = 3,14.$$

Задания

1. Вычислить pH раствора, один литр которого содержит 0,3 моль H_3PO_4 и 0,1 моль KH_2PO_4 . Константа диссоциации H_3PO_4 по первой ступени составляет $7,11 \cdot 10^{-3}$.

2. Сколько твёрдого хлорида аммония нужно добавить к 1 литру 1М раствора гидроксида аммония для получения раствора с $\text{pH}=9,5$? Константа диссоциации NH_4OH составляет $1,78 \cdot 10^{-5}$

3. Вычислить pH раствора, один литр которого содержит 0,1 моль гидроксида аммония и 0,3 моль хлорида аммония. Константа диссоциации NH_4OH составляет $1,78 \cdot 10^{-5}$.

4. Сколько безводного формиата калия нужно добавить к 1 л 1М раствора муравьиной кислоты для получения раствора с $\text{pH}=3,7$? Константа диссоциации муравьиной кислоты составляет $1,77 \cdot 10^{-4}$.

5. Сколько твёрдого ацетата натрия нужно добавить к 1 литру 0,1М раствора уксусной кислоты для получения раствора с

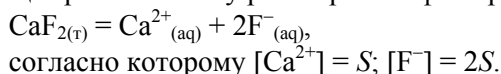
pH=4,12? Константа диссоциации уксусной кислоты составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.

9. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Растворимостью вещества называют концентрацию его насыщенного раствора при данной температуре. Насыщенными называют растворы электролитов находящиеся в равновесии с растворимой твёрдой солью. Важнейшими характеристиками таких систем являются растворимость и произведение растворимости.

Пример Рассчитать растворимость флюорита CaF_2 в воде, в 0,1 моль/л растворе NaF.

Решение. Запишем уравнение диссоциации CaF_2 , отвечающее равновесному растворению флюорита:



Составим уравнение произведения растворимости CaF_2 :
 $L = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$,
из которого вычислим растворимость флюорита в воде:

$$S = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,62 \cdot 10^{-10}}{4}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Для расчета растворимости в 0,1 М растворе NaF, которую обозначим S_1 , произведем следующие подстановки в уравнение произведения растворимости $L = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$:

$[\text{Ca}^{2+}] = S_1$; $[\text{F}^{-}] = 2S_1 + C_{(\text{NaF})} = 0,1$ моль/л, так как $S_1 \ll 0,1$.

Получаем: $L = S_1(0,1)^2$, откуда

$$S_1 = \frac{L}{(0,1)^2} = \frac{2,62 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 2,62 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Задания

1. Вычислить растворимость ZnS в воде и в 0,01М растворе ZnCl_2 .
Произведение растворимости ZnS составляет $1,9 \cdot 10^{-22}$.

2. Определить pH гидратообразования 0,0048М раствора CuCl_2 . Произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ составляет $2,2 \cdot 10^{-20}$.
3. Вычислить растворимость CaC_2O_4 в воде и в 0,5М растворе CaCl_2 . Произведение растворимости CaC_2O_4 составляет $2,3 \cdot 10^{-9}$.
4. Вычислить растворимость AgCl в воде и в 0,054М растворе ZnCl_2 . Произведение растворимости AgCl составляет $1,8 \cdot 10^{-10}$.
5. Определить pH гидратообразования 0,05М раствора MnSO_4 . Произведение растворимости $\text{Mn}(\text{OH})_2$ составляет $1,9 \cdot 10^{-13}$.

10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов элементов.

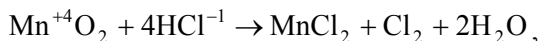
Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле. Она вычисляется исходя из положения, что все связи между атомами ионные.

Окислением называется процесс отдачи электронов, а восстановлением процесс принятия электронов. Окисление и восстановление взаимосвязаны.

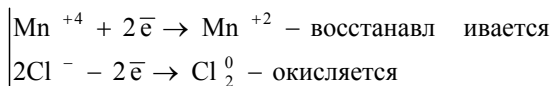
Окислителем называется вещество, атомы которого принимают электроны, при этом он восстанавливается. Восстановителем называется вещество, атомы которого отдают электроны, при этом он окисляется.

Все окислительно-восстановительные реакции классифицируют следующим образом:

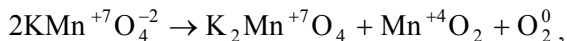
1. Межмолекулярные реакции. Это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются различными веществами.



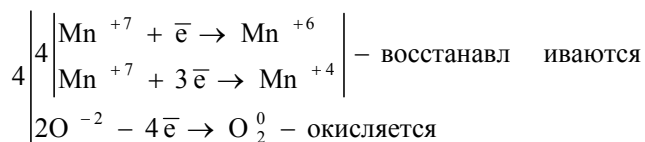
где Mn^{+4} – окислитель, Cl^{-1} – восстановитель.



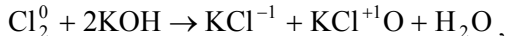
2. Реакции внутримолекулярного окисления. Это реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов различных элементов одного и того же вещества.



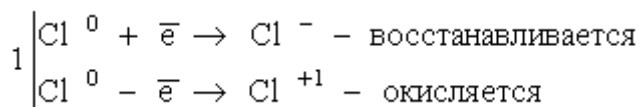
где Mn^{+7} – окислитель, а O^{-2} – восстановитель.



3. Реакции диспропорционирования. В этих реакциях и окислителем и восстановителем является элемент находящийся в промежуточной степени окисления в составе одного и того же вещества.



где Cl_2^0 – окислитель и восстановитель.



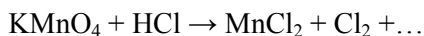
О возможности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные свойства можно судить по степени окисления атомов веществ, выполняющих эти функции.

Элементы в своей высшей степени окисления проявляют только окислительные свойства, а в низшей степени окисления проявляют только восстановительные свойства. Элементы, имеющие промежуточную степень окисления, могут проявлять как окисли-

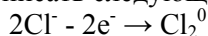
тельные, так и восстановительные свойства. Основные окислители и восстановители приведены ниже (табл. 7).

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций широко используется так называемый *метод полуреакций*, или *метод ионно-электронного баланса*. Сущность метода заключается в составлении двух взаимосвязанных «полуреакций» – окисления и восстановления – и последующем комбинировании их в единое уравнение окислительно-восстановительной реакции. При этом если элемент, подвергающийся окислению (восстановлению), входит в состав более сложной частицы (иона или молекулы) или если таковая частица образуется в результате окисления (восстановления), то при записи полуреакции указывается именно эта частица, а не сам элемент. При этом, как правило, связывание кислорода окислителя в кислой среде происходит за счёт ионов водорода с образованием молекул воды, а в нейтральной и щелочной средах – за счёт молекул воды с образованием гидроксид-ионов; присоединение кислорода восстановителем в кислой и нейтральной средах происходит за счёт молекул воды с образованием иона водорода, а в щелочной – за счёт гидроксид-иона с образованием молекул воды. Ниже приведены примеры составления окислительно-восстановительных реакций в различной средах.

Пример 1. Составить уравнение реакции:

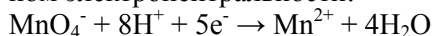


Решение: Как следует из приведённой схемы реакции, ион Cl^- окисляется в ходе реакции до Cl_2 , тогда как ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} . Первую из этих полуреакций можно записать следующим способом:

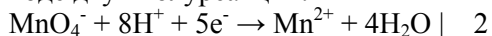


Для составления уравнения второй полуреакции необходимо учесть то, что среда раствора – кислая (HCl). В этом случае, согласно вышеприведённому правилу, в левой части уравнения полуреакции следует указать ионы H^+ , а в правой – молекулы воды, после

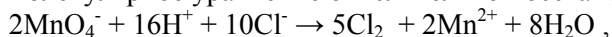
чего расставить коэффициенты в уравнении полуреакции и рассчитать количество принимаемых электронов, руководствуясь принципом электронейтральности:



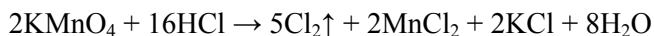
После этого рассчитываются множители, необходимые для уравнивания количества электронов, отдаваемых и принимаемых в ходе двух полуреакций:



Умножая эти множители на коэффициенты в уравнениях полуреакций и суммируя обе полуреакции, получаем ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



после чего составляем молекулярное уравнение реакции путём добавления имеющихся в растворе противоионов и комбинирования катионов и анионов:

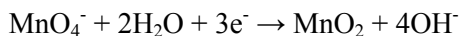


Как можно видеть, в данном случае лишь часть хлорид-ионов, участвующих в реакции, окисляется; остальные же входят в состав HCl как вещества, задающего кислую среду, и остаются неизменными в ходе реакции.

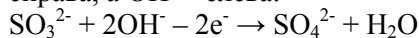
Пример 2. Составить уравнение реакции в щелочной (KOH) среде:



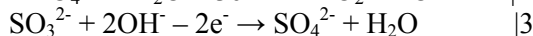
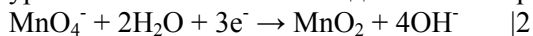
Решение: Как следует из приведённой схемы реакции, ион MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 , тогда как сульфит-ион SO_3^{2-} окисляется до сульфат-иона SO_4^{2-} . Для составления уравнений обеих полуреакций следует учесть, что среда раствора – щелочная (KOH). В этом случае, согласно вышеприведённому правилу, в левой части полуреакции восстановления следует добавить молекулы воды, а в правой – гидроксид-ионы OH^- , после чего расставить коэффициенты в уравнении полуреакции и, руководствуясь принципом электронейтральности, рассчитать количество принимаемых электронов:



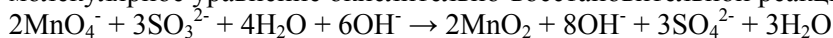
Для полуреакции окисления, напротив, H_2O указывается справа, а OH^- – слева:



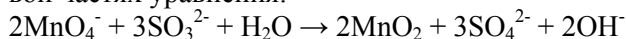
После этого рассчитываются множители, необходимые для уравнивания количества отдаваемых и принимаемых электронов:



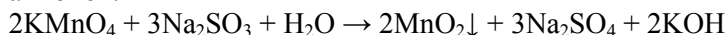
Умножая эти множители на коэффициенты в уравнениях полуреакций и суммируя обе полуреакции, получаем ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Далее следует сократить частицы, одинаковые в левой и правой частях уравнения:



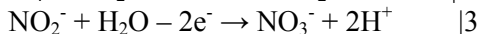
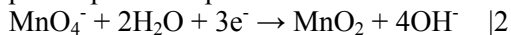
и составить молекулярное уравнение реакции путём добавления имеющихся в растворе противоионов и комбинирования катионов и анионов:



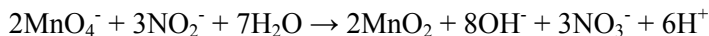
Пример 3. Составить уравнение реакции в нейтральной среде:



Решение: Как следует из приведённой схемы реакции, ион MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 . Восстановителем является нитрит-ион NO_2^- , который в условиях реакции окислится до нитрат-иона NO_3^- . Запишем уравнения полуреакций, учитывая то, что среда раствора – нейтральная:



Объединяя указанные полуреакции, получаем:



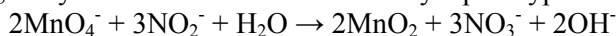
Образовавшиеся в ходе реакции ионы H^+ и OH^- реагируют между собой, образуя молекулы воды:



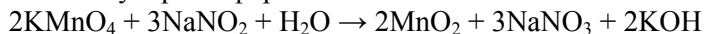
Таким образом, реакцию можно записать как



Исключая из обеих частей уравнения одинаковые частицы ($6\text{H}_2\text{O}$), получаем итоговое ионно-молекулярное уравнение:



Добавляя к обеим частям уравнения соответствующие противоионы и комбинируя катионы и анионы, получаем уравнение реакции в молекулярной форме:



Задания

1. Закончить и уравнять реакцию методом электронного баланса:

1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \dots$
2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow \dots$
3. $\text{KClO}_3 + \text{Al} \rightarrow \dots$
4. $\text{HNO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \dots$
5. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
6. $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{NH}_3 + \dots$
7. $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3 + \dots$
8. $\text{KMnO}_4 + \text{S} \rightarrow \dots$
9. $\text{KClO}_3 + \text{S} \rightarrow \dots$
10. $\text{Hg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$

2. Закончить и уравнять реакцию методом ионно-электронного баланса

1. $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
2. $\text{NaMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
3. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
4. $\text{NaClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
5. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
6. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$
7. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
8. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaMnO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
9. $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
10. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
11. $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
12. $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
13. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaMnO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
14. $\text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
15. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 3

Электролиты	Формула	Значения констант диссоциации	Степень диссоциации в 0,1 н. растворе, %
Азотистая кислота	HNO_2	$K=4,0 \cdot 10^{-4}$	6,4
Гидроксид аммония	NH_4OH	$K=1,8 \cdot 10^{-5}$	1,3
Ортоборная кислота	H_3BO_3	$K_1=5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$	0,007
Муравьиная кислота	HCOOH	$K=1,76 \cdot 10^{-4}$	4,2
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$	20,0
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1=5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2=1,2 \cdot 10^{-15}$	0,07
Синильная кислота	HCN	$K=7,2 \cdot 10^{-10}$	0,009
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1=4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2=5,6 \cdot 10^{-11}$	0,17
Уксусная кислота	CH_3COOH	$K=1,75 \cdot 10^{-5}$	1,3
Орто-фосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1=7,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3=2,2 \cdot 10^{-13}$	0,27
Фтороводородная кислота	HF	$K=7,2 \cdot 10^{-4}$	0,85
Хлорноватистая кислота	HClO	$K=3,0 \cdot 10^{-8}$	0,05

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Суворов А.В., Никольский А.Б.* Химия: учебник для вузов. – СПб.: Химиздат. 2001. 512с.: ил.
2. *Семёнов И.Н., Перфилова И.Л.* Химия: учебник для вузов. – СПб.: Химиздат. – 2000. 656 с.: ил.
2. *Глинка Н.Л.* Общая химия: Учебное пособие для вузов / под ред. А.И. Ермакова – изд. 28-е перераб. и доп. М.: Интеграл-пресс 2000. 728 с.: ил.
3. *Глинка Н.Л.*, Задачи и упражнения по общей химии. Учебное пособие для вузов / под ред. В.А. Рабиновича и А.М. Рубиной . При участии Т.Е. Алексеевой, Н.Б. Платуцновой, В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной, Т.Е. Хрипуновой. М.: Интеграл-пресс 2005. 240 с.
4. *Карапетьянц М.Х.* Общая и неорганическая химия, / М.Х. Карапетьянц, С.Н. Дракин М., Химия, 1993. 558с.: ил.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Номенклатура неорганических соединений. Виды химических реакций	4
2. Основные законы химии	6
3. Строение атома. Периодический закон. Периодическая Система элементов Д.И. Менделеева	12
4. Комплексные соединения	19
5. Способы выражения концентрации растворов	21
6. Электролитическая диссоциация. Водородный показатель	24
7. Гидролиз солей	28
8. Буферные растворы	33
9. Растворимость веществ	35
10. Окислительно-восстановительные реакции	36
Приложение	43
Рекомендуемый библиографический список	44

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

Сост.: *П.В. Згонник, В.А. Черняев*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
общей химии

Ответственный за выпуск *П.В. Згонник*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 28.05.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,6. Усл.кр.-отт. 2,6. Уч.-изд.л. 2,3. Тираж 50 экз. Заказ 494. С 180.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2