

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. А. М. ГОРЬКОГО

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Задачи и упражнения к семинарским занятиям
для студентов первого курса
химического факультета

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2001

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

1. Масса одной молекулы полисеры S_x при некоторой температуре составляет $4,26 \cdot 10^{-22}$ г, а масса атома серы – $5,32 \cdot 10^{-23}$ г. Найдите состав молекулы полисеры.

2. Навеска цинка в 2,16 г растворена в соляной кислоте, после окончания реакции и выпаривания раствора досуха осталось 4,48 г белого кристаллического вещества. Вычислите абсолютную ошибку опыта. Объясните результаты опыта с точки зрения закона сохранения масс.

3. При горении цинка в кислороде выделилось $349,6 \cdot 10^3$ Дж тепла на один моль оксида цинка. Рассчитайте потерю массы.

4. Одинакового ли состава получится оксид меди (II), если:

1) при прокаливании 0,635 г меди в токе кислорода образовалось 0,794 г вещества;

2) 1,27 г меди превратили в нитрат меди (II), а последний прокалили и получили 1,59 г твердого вещества;

3) 0,381 г меди превратили в основной карбонат, который при прокаливании дал 0,476 г вещества. Результаты расчетов объяснить с точки зрения закона постоянства состава.

5. Даны три соединения, образованные атомами натрия, хлора и кислорода, следующего состава (массовые доли в процентах):

Элемент	I	II	III
Натрий	30,89	21,60	18,78
Хлор	47,62	33,31	28,96
Кислород	21,49	454,09	52,26

1) Сколько массовых частей натрия и кислорода в этих соединениях приходится на одну массовую часть хлора?

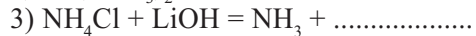
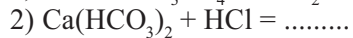
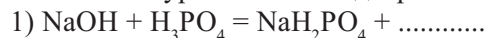
2) Как относятся между собой массовые части натрия и массовые части хлора?

Составители: Л. И. Балдина, А. Ф. Гусева, Е. В. Закс

*Публикуется при финансовой поддержке
гранта № REC-005 фонда США «Гражданские исследования и развитие»
для независимых государств бывшего СССР (SRDF)*

3) Какие следствия вытекают из полученных соотношений и как объяснить их на основе атомно-молекулярного учения?

6. Рассчитайте эквивалентную массу (г/моль), эквивалентный объем газообразных веществ (л/моль) (при н. у.) и эквивалент (моль) реагентов и продуктов в следующих реакциях (предварительно составьте полные уравнения и подберите коэффициенты):



7. Рассчитайте эквивалентную массу металла, если при сгорании 5,00 г металла образуется 9,44 г оксида металла.

8. На восстановление 1,60 г оксида металла израсходовано 672 мл водорода при $1 \cdot 10^5$ Па и 200°C . Вычислите эквивалентную массу металла.

9. При растворении 1,11 г металла в кислоте выделилось 402,2 мл водорода, измеренного при 190°C и 770 мм рт. ст. Вычислите эквивалентную массу металла.

10. При растворении в кислоте 0,608 г металла было собрано над водой 623,7 мл насыщенного водяным паром водорода при давлении 776,6 мм рт. ст. и температуре 260°C . Давление насыщенного водяного пара при данных условиях равно 25 мм рт. ст. Вычислите эквивалентную массу металла.

11. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Вычислите эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода при нормальных условиях.

12. Рассчитайте эквивалентную массу металла, если известно, что 2,0 г его образуют соединение с 1,12 л хлора (0°C , 760 мм рт. ст.).

13. Рассчитайте эквивалентную массу (г/моль) металла, если 1,775 г его оксида при растворении в разбавленной серной кислоте образуют 3 моль металла.

14. При растворении 2 г металла в серной кислоте образовалось 4,51 г сульфата. Рассчитайте эквивалентную массу металла.

15. 1,0 г карбоната металла превращен в сульфат, причем последнего получилось 1,36 г. Вычислите эквивалент металла.

16. После прокаливании 150 г нитрата некоторого металла осталось 87,54 г его оксида. Рассчитайте эквивалентную массу металла.

17. При взаимодействии ортофосфорной кислоты со щелочью образовался гидрофосфат натрия. Вычислите для этой реакции значение эквивалентной массы ортофосфорной кислоты.

18. При взаимодействии 5,95 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,40 г соли. Вычислите эквивалентные массы вещества и образовавшейся соли.

19. При сгорании 2 г металла в кислороде образовалось 2,539 г его оксида, стехиометрическая валентность металла в котором равна четырем. Рассчитайте атомную массу металла. Вычислите удельную теплоемкость металла и его эквивалент.

20. Массовая доля атомов хлора в хлориде металла составляет 52,77 %. Вычислите точную атомную массу металла, если его удельная теплоемкость равна 0,409 Дж/(К. г).

21. Эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль, эквивалентная масса хлорида меди – 99 г/моль. Установите формулу хлорида меди.

22. Навеска металла массой 0,350 г вытеснила из кислоты 209 мл водорода при 20°C и 102,3 кПа. Вычислите эквивалентную массу, эквивалент и удельную теплоемкость металла, если известно, что его сульфат изоморфен сульфату стронция.

23. Обработкой серной кислотой из 1,52 г фторида металла получено 1,81 г сульфата этого металла. Рассчитайте атомную массу металла, учитывая, что с сульфатом железа (III) сульфат данного металла образует квасцы. Вычислите удельную теплоемкость металла и его эквивалент.

24. 0,23 г газообразного сложного вещества, состоящего из углерода и кислорода, при 200°C и давлении 101,33 кПа занимают объем 200 мл. Вычислите молекулярную массу указанного вещества.

25. Рассчитайте плотность по водороду газовой смеси, состоящей из одной объемной части аммиака и двух объемных частей оксида углерода (II).

26. Средняя плотность по водороду газовой смеси, состоящей из водорода и кислорода, равна 14,5. Вычислите объемную долю каждого газа в смеси.

27. Окисление газообразного полифосфора избытком кислорода приводит к получению 1,25 моль декаоксида тетрафосфора. Установите число атомов в молекуле полифосфора, а также значения формульного количества этого вещества и его массы, вступивших в реакцию, если относительная плотность газообразного фосфора равна 3,1.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. СТРОЕНИЕ АТОМА. СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННОГО АТОМА

1. Как объяснить правомерность включения водорода в I и VII группы, тория – в семейство 5f-элементов?

2. Какую предположительно структуру должен иметь VIII период Периодической системы? Повторит ли он целиком VII период?

3. Укажите порядковый номер элемента, у которого: а) заканчивается заполнение электронами орбиталей 4d; б) начинается заполнение подуровня 4p.

4. Проанализируйте, как влияют на свойства атомов элементов следующие факторы: общее число электронов; форма электронных облаков; степень заселенности атомных орбиталей; размеры и протяженность орбиталей; число неспаренных электронов на внешних орбиталях; наличие вакантных орбиталей и их энергия; структура предпоследнего электронного слоя.

5. На чем основывается деление элементов со сходной электронной конфигурацией на полные и неполные электронные аналоги? Выделите полные электронные аналоги среди s-элементов I и II групп; среди p-элементов V и VI групп Периодической системы.

6. Чем можно объяснить, что в каждой из групп Периодической системы для s- и p-элементов наблюдается скачок в изменении химических свойств при переходе от элементов II к элементам III периода и от элементов IV к элементам V периода?

7. Какова физическая сущность явления вторичной периодичности свойств элементов?

8. Не пользуясь Периодической таблицей, напишите электронную конфигурацию элемента: а) № 33; б) № 55; в) 45; г) 85; д) 97; е) гипотетического элемента 121.

Напишите электронную графическую схему валентных орбиталей данного элемента, определите тип электронного семейства, предскажите место положения данного элемента в Периодической таблице.

9. Не пользуясь Периодической таблицей, напишите электронную конфигурацию элемента, расположенного:

- а) во II A группе IV периода;
- б) в IV A группе V периода;
- в) в III B группе V периода;
- г) в VIII B₂ группе VI периода;

д) в I B группе VI периода;

е) в I A группе VI периода Периодической таблицы.

Определите порядковый номер элемента и тип электронного семейства, к которому относится данный элемент.

11. Определите порядковый номер и напишите электронную конфигурацию элемента, если известно, что:

а) элемент находится в V периоде ПС, образует высший оксид состава Э₂O₃, не образует летучих водородных соединений;

б) элемент находится в IV периоде ПС, образует летучее водородное соединение состава H₂Э;

в) элемент находится в IV периоде ПС, образует гидроксиды состава ЭОН и Э(ОН)₂;

г) элемент находится в III периоде ПС, образует высший оксид состава Э₂O₃, обладающий амфотерными свойствами.

12. Укажите, имеются ли ошибки в записях электронных конфигураций невозбужденных атомов:

- а) 1s²2s²2p⁵;
- б) 1s²2s²2p⁶3s²3p⁵4s¹;
- в) 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹.

13. Как в рамках представлений волновой теории строения атома обосновать справедливость формулы $N=2n^2$, определяющей емкость электронного слоя?

14. Расположите в ряд по мере усложнения их атомных спектров элементы бериллий, водород, рубидий, литий.

15. Различаются ли по энергии, максимальному числу электронов и форме атомные орбитали 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{x²-y²}?

16. Приведите полную электронную конфигурацию атомов элементов со следующей конфигурацией их внешних слоев: 3s²; 6s¹; 7s²7p². У какого из этих элементов и почему наиболее выражены металлические свойства?

17. Какую электронную конфигурацию имеют атом висмута и ион Bi³⁺; атом хрома и ион Cr²⁺?

18. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства элементов, имеются у атомов титана, криптона, урана?

19. Для какого элемента электронная структура атома не укладывается в общее эмпирическое правило: «На внешнем электронном слое атома не бывает больше 8 электронов?» Почему аномалия в электронной структуре атома этого элемента мало сказывается на его химических свойствах?

20. Изменяется ли радиус атома при электронном возбуждении? Рассмотреть, как влияют следующие случаи возбуждения (на примере конкретных атомов) на размеры атомов:

- 1) $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$;
- 2) $px^1py^1 \rightarrow px^2$;
- 3) $ns^2np^4 \rightarrow ns^2np^3nd^1$;
- 4) $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^1ns^1 \rightarrow (n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^0ns^1np^1$.

21. Можно ли определить атомные радиусы азота, хлора, серы, исходя из межъядерных расстояний в молекулах N_2 , Cl_2 , HCl , S_8 ?

22. Одинаковы ли ковалентные радиусы атомов кислорода в молекулах O_2 и H_2O_2 ; углерода в кристаллах графита и алмаза?

23. Чем объяснить разный характер изменения величин атомных радиусов в различных подгруппах Периодической системы? Воспользовавшись справочником, сравните изменение атомных радиусов s- и d-элементов I группы; p- и d-элементов III группы; p- и d-элементов IV группы.

24. Чем объяснить, что величины орбитального и эффективного радиусов атома близки; величины эффективного радиуса иона намного больше орбитального; орбитальные радиусы атома и иона хлора практически одинаковы?

25. В таблице приведены значения орбитальных и эффективных радиусов атомов и ионов натрия и хлора:

Атом	Радиус, нм			
	атомный орбитальный	атомный эффективный	ионный орбитальный	ионный эффективный
Na	0,180	0,189	0,028	0,098
Cl	0,073	0,099	0,074	0,181

26. Расположите по мере возрастания потенциалов ионизации следующие атомы: 1) $1s^2$; 2) $1s^22s^22p^2$; 3) $1s^22s^22p^5$; 4) $1s^22s^22p^6$; 5) $1s^22s^22p^63s^1$.

27. Почему разница в значениях первого и второго потенциала ионизации у атома лития больше, чем у атома бериллия?

28. Используя табличные данные, рассмотрите характер изменения значений потенциалов ионизации в ряду I_1, I_2, I_3, I_4 для атомов натрия, алюминия, хлора и объясните наблюдаемую закономерность.

29. Как объяснить последовательное уменьшение экранирующего влияния электронов в ряду $ns > np > nd > nf$?

30. Как объяснить, что при монотонном увеличении заряда ядра и общего количества содержащихся в атоме электронов эффективный заряд ядра атомов ($Z_{эфф}$) изменяется немонотонно? Сравнить:

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$Z_{эфф}$	1	1,345	1,26	1,66	1,56	1,82	2,07	2,00	2,28	2,52

31. Чем объяснить уменьшение эффективного заряда ядра атома при переходе от гелия к литию; от бериллия к бору; от азота к кислороду? Почему у водорода заряд и эффективный заряд ядра равны?

32. Почему у d-элементов потенциалы ионизации по периоду изменяются в меньшей степени, чем у p-элементов?

33. Чем обусловлена близость значений потенциалов ионизации атомов железа, кобальта, никеля, имеющих разную электронную конфигурацию?

34. Объясните наблюдаемую закономерность в изменении потенциалов ионизации элементов II периода:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$I, \text{эВ}$	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56

35. Будет ли иметь аналогичный характер зависимость потенциала ионизации от заряда ядра для ряда натрий-аргон?

36. Какие свойства атомов можно оценить с помощью потенциалов ионизации? Что можно сказать о свойствах некоторых трех элементов, если для них характерны потенциалы ионизации 5,39; 9,75 и 13,6 эВ, а самый низкий у химических элементов потенциал составляет 3,89 эВ (у цезия), самый высокий – 24,58 эВ (у гелия)?

37. Каковы причины наличия у нейтральных атомов положительного сродства к электрону? Могут ли молекулы иметь положительное сродство к электрону?

38. Почему сродство атома ко второму электрону всегда отрицательно? Как согласовать это с тем, что в химии рассматриваются ионы O^{2-} , S^{2-} и т. д.?

39. Расположите в порядке увеличения сродства к электрону атомы с конфигурациями ns^1, ns^2, ns^2np^5 .

40. Может ли величина сродства к электрону быть равна нулю; иметь отрицательное значение? Чем объяснить, что у атомов щелочных металлов сродство к электрону положительно, а у щелочноземельных – отрицательно?

41. Объясните характер изменения сродства к электрону в ряду галогенов:

	F	Cl	Br	I
$E_{\text{ср}}, \text{эВ}$	3,62	3,82	3,54	3,24

42. Справедливо ли утверждение, что сродство к электрону увеличивается с увеличением потенциала ионизации атома?

43. Ядро атома некоторого элемента содержит 16 нейтронов, а электронная оболочка этого атома – 15 электронов. Назовите элемент, изотопов которого является данный атом.

44. В природных соединениях хлор находится в виде изотопов ^{35}Cl (75,5% ат) и ^{37}Cl (24,5% ат). Вычислите среднюю атомную массу природного хлора.

45. Природный магний состоит из изотопов ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg . Вычислите среднюю атомную массу природного магния, если содержание отдельных изотопов в атомных процентах соответственно равно 78,6, 10,1 и 11,3 %.

46. Для нуклида $^{127}_{52}\text{Te}$ подберите изотоп, изобар и изотон.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная связь. Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей

1. С какими из основных положений теории ВС (условие спаривания электронов; условие образования связи лишь за счет неспаренных электронов; двухэлектронный и двухцентровый характер связи) не согласуются химические связи в ионах NH_4^+ и H_3O^+ ; молекулах $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ и V_2H_6 ?

2. Какие из приведенных пар частиц не способны к образованию между собой связи по донорно-акцепторному механизму:

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| а) BeF_2 и F^- ; | г) VH_3 и H^+ ; |
| б) NH_3 и H^+ ; | д) BF_3 и F^- ; |
| в) VH_3 и H^- ; | е) VH_3 и BF_3 ? |

3. В рамках теории ВС объясните, почему у большинства р-элементов с переменной валентностью ее значение различается на 2?

4. Как объяснить, что при одинаковой конфигурации внешнего электронного слоя атомов азота и фосфора, кислорода и серы, фтора и хлора элементы этих пар различаются между собой по валентности?

5. Проанализируйте (на примере р-элементов II периода, d-элементов I и VIII групп, f-элементов), насколько справедливо утверждение, что максимальная валентность элементов численно равна номеру группы.

6. Справедливо ли утверждение, что для молекул одного типа: AB , AB_2 , AB_3 или AB_4 – характерна одинаковая геометрическая конфигурация? Сравните форму молекул трех типов: AB_2 (CO_2 , NO_2 , H_2O); AB_3 (NH_3 , BH_3 , TiCl_3); AB_4 (CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4).

7. Какие из приведенных молекул и ионов имеют форму плоского треугольника: NH_3 , BH_3 , NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} ?

8. Какие из следующих молекул: H_2Se , C_2H_2 , F_2O , CO_2 , SO_2 , HCN , ZnCl_2 линейны, а какие – угловые?

9. Составьте валентную схему, опишите форму, укажите магнитные свойства и полярность следующих молекул: HNO_2 , HNO_3 , NO , CO , CO_2 , NO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2CO_3 , H_2SO_4 , NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

10. Объясните закономерность изменения угла между связями в ряду следующих молекул:

Молекула	Угол	Молекула	Угол
NH_3	107,3	AsH_3	92
PH_3	93,5	SbH_3	91

11. Как и почему изменяется пространственная конфигурация частиц при переходе от BF_3 к BF_4^- , от NH_3 к NH_4^+ , от H_2O к H_3O^+ ?

12. Чем объяснить устойчивость мономерных молекул N_2 , O_2 , CO , CO_2 (образованы атомами элементов II периода) и склонность к полимеризации молекул P_2 , S_2 , SiO , SiO_2 (образованы атомами кислорода и атомами элементов III периода)?

13. Атом кремния может образовывать гексафторсиликат-ион SiF_6^{2-} . Составьте его валентную схему, укажите тип гибридизации атомных орбиталей кремния, определите форму. Может ли углерод образовывать со фтором аналогичный ион?

14. Объяснить закономерность в изменении длин связей d в приведенных рядах молекул:

	$d_{\text{э-э}}, \text{нм}$		$d_{\text{н-э}}, \text{нм}$		$d_{\text{н-э}}, \text{нм}$
F_2	0,142	HF	0,092	H_2O	0,097
Cl_2	0,20	HCl	0,128	H_2S	0,133
Br_2	0,229	HBr	0,142	H_2Se	0,147
I_2	0,267	HI	0,162	H_2Te	0,167

15. Дипольные моменты молекул BF_3 и NF_3 равны соответственно 0 и 0,2 D. Какими типами гибридизации АО бора и азота описывается образование этих молекул?

16. Используя метод МО, объясните закономерность в изменении длины и энергии связи в ряду частиц:

	O_2	O_2^+	O_2^-	O_2^{2-}
d , нм	0,121	0,112	0,13	0,148
E , кДж/моль	493,24	628	407	203

17. Используя теорию МО, рассмотрите возможность существования частиц HeH , HeF , He_2^+ , B_2^- , F_2^- , F_2^+ , H_2^- .

18. Используя метод МО, опишите электронную структуру молекул CO , NO , CN . Укажите порядок связи и магнитные свойства молекул.

19. Сравните, используя представления теории МО, энергии связей в молекулах и молекулярных ионах в пределах следующих рядов:

- 1) H_2 , H_2^+ , H_2^- ; 3) NO , NO^+ , NO^- ;
 2) N_2 , N_2^+ , N_2^- ; 4) CO , CO^+ , CO^- .

20. Объясните с позиций методов ВС и МО изменение энергии диссоциации (кДж/моль) в ряду $\text{F}_2(155) - \text{O}_2(493) - \text{N}_2(945)$.

21. Объясните с позиций метода ВС способность оксидов NO и NO_2 , ClO_2 и ClO_3 образовывать димерные молекулы.

Ионная связь. Теория поляризации

1. Исходя из представлений о природе ионной связи объясните, почему при обычных условиях ионные соединения существуют в виде ионных кристаллов, а не в виде отдельных молекул.

2. Как объяснить высокие координационные числа в ионных соединениях (например, натрия в решетке NaCl – 6, цезия в решетке CsCl – 8)?

3. Почему элементы в высоких степенях окисления не образуют ионных соединений?

4. Ниже приведены значения положительного эффективного заряда $Z_{\text{эфф}}$ на атоме металла для ряда соединений в твердом состоянии:

	$Z_{\text{эфф}}$	$Z_{\text{эфф}}$	$Z_{\text{эфф}}$	$Z_{\text{эфф}}$	$Z_{\text{эфф}}$	$Z_{\text{эфф}}$	$Z_{\text{эфф}}$
NaF	0,97	KCl	0,98	MgO	1,48	ZnO	1,20
NaCl	0,90	KBr	0,96	MgS	1,16	ZnS	0,84
NaBr	0,86	KI	0,92	CaO	1,62	FeS	0,60

Какова зависимость между степенью ионности связи и разностью электроотрицательности элементов в данном случае? Принципиально ли утверждение, что степень ионности связей нигде не достигает 100 %?

5. Как изменяется поляризуемость и поляризующее действие ионов в рядах:

- 1) Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; 3) Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} ;
 2) O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} ; 4) Mg^{2+} , Na^+ , F^- , O^{2-} ?

6. Учитывая поляризующее действие катионов, объясните различие в степени ионности связей в FeCl_2 и FeCl_3 ; FeCl_2 и MgCl_2 ; CaCl_2 и HgCl_2 .

7. Объясните различие в термической устойчивости следующих пар соединений:

- а) LiBH_4 и NaBH_4 ; г) Na_2CO_3 и CaCO_3 ;
 б) Li_2O_2 и Cs_2O_2 ; д) NaHCO_3 и Na_2CO_3 .
 в) CaCO_3 и BaCO_3 ;

8. Температура плавления CaCl_2 780° С, CdCl_2 – 560° С; радиус иона Ca^{2+} равен 0,104 нм, иона Cd^{2+} – 0,099 нм. Объясните различие температур плавления.

9. Объясните, почему гидроксиды свинца (IV) и ртути (II) – неустойчивы, а оксиды свинца (IV) и ртути (II) – устойчивы при нормальных условиях.

10. Как изменяется температура плавления при переходе от CsF к CsI ? Объясните с помощью теории поляризации.

11. Почему гидроксиды натрия и калия устойчивы, а гидроксиды меди (I) и серебра (I) – неустойчивы?

12. Используя теорию поляризации, сравните термическую устойчивость AuCl_3 и AuCl ; PbCl_4 и PbCl_2 .

13. K_2CO_3 плавится при 890° С без разложения, Ag_2CO_3 разлагается уже при 220° С. Объясните указанное различие.

14. BaCl_2 в водных растворах полностью диссоциирует, а HgCl_2 почти не диссоциирует. Объясните это различие в свойствах солей.

15. Используя теорию поляризации, объясните:

- а) почему оксид ванадия (V) – кирпично-оранжевого цвета, а оксида тантала и ниобия (V) – бесцветны;
 б) почему хлорид свинца (II) – белый, а иодид свинца (II) – желтый;
 в) почему ортованадат-ион бесцветен, а перманганат-ион – малинового цвета.

16. С позиций теории поляризации объясните изменение кислотно-основных свойств в рядах следующих гидроксидов:

- 1) NaOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, H₄SiO₄, H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄;
- 2) H₂CO₃, H₂SiO₃, GeO(OH)₂, SnO(OH)₂;
- 3) Be(OH)₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂;
- 4) H₂SO₄ и H₂SeO₄;
- 5) Ca(OH)₂ и Zn(OH)₂.

17. С позиций теории поляризации объясните, почему в водном растворе не существует ионов Ti⁴⁺, V⁵⁺, Cr⁶⁺, но могут существовать ионы TiO²⁺, VO₂⁺, CrO₂²⁺.

18. Как изменяется концентрация ионов водорода в ряду одномолярных растворов следующих солей:

- 1) BeCl₂, MgCl₂, CaCl₂;
- 2) KCl, CaCl₂, GaCl₃, GeCl₄ ?

19. Сравните кислотные свойства:

- а) H₂SO₃ и H₂SO₄; б) HClO, HClO₂, HClO₃ и HClO₄.

С помощью теории поляризации объясните установленную вами закономерность.

Водородная связь. Межмолекулярное взаимодействие

1. Температура кипения в ряду простых веществ благородных газов монотонно увеличивается с возрастанием порядкового номера от 4,3 К (He) до 211,2 (Rn). Объясните эту закономерность.

2. Какого типа решетку: атомную, молекулярную или ионную имеют в твердом состоянии криптон, диоксид углерода, тетрахлорид углерода, кремний, карбид кремния, фторид калия, нитрид бора?

3. За счет каких связей может осуществляться взаимодействие между молекулами H₂ и O₂; H₂ и H₂O; H₂O и NH₃; NH₃ и NF₃; NF₃ и BF₃; HCl и HCl; HF и HF?

4. Какие из перечисленных веществ при переходе из газообразного в конденсированное состояние сохраняют молекулярную структуру: O₂, Na₂, C₂, B₂, NaCl, N₂O₅, PCl₅? Какие изменения в структуре претерпевают при этом остальные вещества?

5. Объясните, почему при нормальных условиях простые вещества фтор и хлор – газы, бром – жидкость, а йод – твердое тело?

6. Ниже приведены температуры кипения $T_{\text{кип}}$, энтальпии испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ и дипольные моменты μ в некоторых рядах сходных соединений:

	$T_{\text{кип}}$, К	$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль	μ , D
HF	292,7	32,6	1,91
HCl	188,1	16,2	1,03
HBr	206,4	17,6	0,79
HI	237,8	19,8	0,42
H ₂ O	373,0	40,7	1,84
H ₂ S	212,8	18,7	0,93
H ₂ Se	231,7	19,9	0,24
H ₂ Te	271,0	23,4	–
NH ₃	239,7	23,3	1,48
PH ₃	185,7	14,7	0,55
AsH ₃	210,7	16,7	0,03
SbH ₃	255,0	21,1	–

Объясните, почему в каждом ряду соединений при монотонном изменении полярности молекул $T_{\text{кип}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ изменяются немонотонно.

7. Какого типа решетку: атомную, молекулярную или ионную имеют в твердом состоянии криптон, диоксид углерода, тетрахлорид углерода, кремний, карбид кремния, фторид калия, нитрид бора?

8. Температуры кипения BF₃, BCl₃, BBr₃, BI₃ соответственно равны 172, 286, 364, 483 К. Объясните наблюдаемую закономерность.

9. Температуры кипения NF₃, PF₃, AsF₃ соответственно равны 144, 178, 336 К. Объясните наблюдаемую закономерность.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Ниже приведены примеры комплексных соединений d-элементов: K₂[Zn(OH)₄], [Zn(H₂O)₄]Cl₂, [Pt(NH₃)₂Cl₂], [Pt(NH₃)₆]Cl₄, [Cr(NH₃)₃(H₂O)₃]Cl₃, K₃[Co(NO₂)₆].

а) Определите заряд комплекса, степень окисления и координационное число комплексообразователя.

б) Какие из соединений содержат катионный комплекс, какие – анионный и какие комплексы электронейтральны?

в) Приведите названия комплексных соединений.

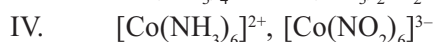
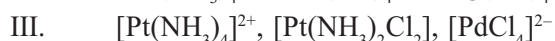
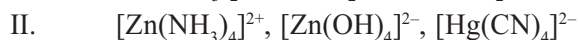
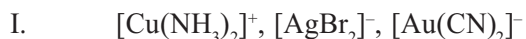
г) Используя МВС и ТКП, определите геометрическую форму комплексных частиц, предскажите магнитные и оптические свойства комплексов.

2. Для кобальта (III) известны соединения состава $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. При действии раствора AgNO_3 на растворы этих соединений обнаружено следующее: из первых двух растворов практически осаждается весь хлор, из третьего $-\frac{2}{3}$, из четвертого $-\frac{1}{3}$.

а) Каково координационное число комплексообразователя и строение соединений? Напишите их координационные формулы и уравнения их диссоциации в водном растворе.

б) Приведите названия комплексных соединений.

3. Приведены примеры диамагнитных комплексов:



а) Определите степень окисления и электронную конфигурацию комплексообразователей.

б) Какой тип гибридизации можно приписать орбиталю центрального атома (ц. а.), принимающую участие в образовании связи, и какова пространственная конфигурация комплексов данного ряда?

в) Полученные данные сведите в таблицу:

Степень окисления ц. а.	Электронная конфигурация ц. а.	Коорд. число ц. а.	Тип гибридизации ц. а.	Пространств. конфигурация комплекса	Примеры соединений

г) Какие пространственные конфигурации комплексов могут соответствовать диамагнитным соединениям с конфигурацией ц. а. d^{10} , d^8 , d^6 ?

4. Составьте формулы и приведите названия комплексных ионов хрома (III), если координационное число его равно 6, а лигандами являются молекулы H_2O , NH_3 и ионы F^- , OH^- .

а) Составьте уравнения реакций взаимодействия амфотерного гидроксида хрома (III) с кислотами и щелочами, имея в виду образование комплексных ионов $\text{Cr}(\text{III})$. Присутствие каких ионов способствует образованию катионных аквакомплексов, анионных гидроксокомплексов?

б) Используя метод ВС, опишите строение этих комплексов, если они содержат по три неспаренных электрона.

5. Распределите электроны по d_x и d_y -орбиталю ионов ряда Ca^{2+} – Zn^{2+} в октаэдрическом окружении слабого поля. Почему соединения ионов Ca^{2+} и Zn^{2+} бесцветны?

6. Как объяснить увеличение энергии расщепления d-уровня в ряду однотипных комплексов 3d-, 4d- и 5d-элементов, например $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (273 кДж/моль) – $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (407 кДж/моль) – $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (772 кДж/моль)?

7. Постройте энергетическую диаграмму иона Ti^{3+} для комплекса $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

а) На какую орбиталь возможен переход электрона?

б) Что можно сказать об оптических свойствах $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$?

8. Напишите уравнения ионизации $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ в растворе и уравнения ионизации образующихся при этом комплексных ионов. Приведите выражения для общей константы устойчивости ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ и ее значения. Какой из этих ионов устойчивее и чем это объясняется?

Примеры прогнозирования реакций в растворах с участием комплексных соединений

Обоснуйте возможность взаимодействия в водном растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{SCN})_4]$ и NH_3 . Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной форме, рассчитайте константу равновесия реакции в стандартных условиях.

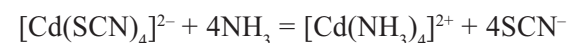
Аммиак в реакциях в растворах может выступать как лиганд и как основание. Рассмотрим обе эти возможности.

1. Аммиак выступает в роли лиганда и вытесняет тиоцианат-ион из комплекса.

Тогда уравнение реакции будет иметь следующий вид:

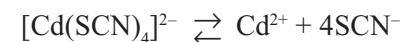


В ионном виде:



Разделим это уравнение на две стадии:

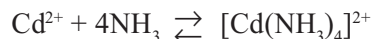
а) Распад тиоцианатокадмиат-иона:



Константа равновесия этого процесса – это обратное значение константы устойчивости комплексного иона:

$$K_1 = 1/K_{\text{уст}} [\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$$

б) Образование аммиачного комплекса:



Константа равновесия этого процесса – это константа устойчивости комплексного иона:

$$K_2 = K_{\text{уст}} [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

Константа равновесия реакции (1) – это произведение констант обеих стадий:

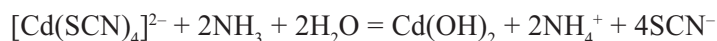
$$K = K_1 \cdot K_2 = K_{\text{уст}} [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / K_{\text{уст}} [\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-} = 3,6 \cdot 10^6 / 8,1 \cdot 10^2 = 4,4 \cdot 10^3.$$

Значение константы больше единицы, следовательно, реакция обмена лигандами возможна.

2. Аммиак выступает в роли основания. В этом случае протекает реакция, молекулярное уравнение которой:

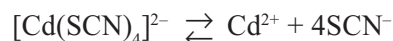


Ионное уравнение этой реакции:



Разделим это уравнение на несколько более простых:

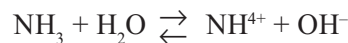
а) Распад тиоцианатокадмиат-иона:



Константа равновесия этого процесса – это обратное значение константы устойчивости комплексного иона:

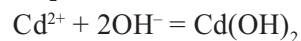
$$K_1 = 1/K_{\text{уст}} [\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$$

б) Диссоциация аммиака:



Константа равновесия этого процесса – это константа диссоциации аммиака $K_2 = K_b(\text{NH}_3)$

в) Осаждение $\text{Cd}(\text{OH})_2$:



Константа равновесия этого процесса – это обратное значение произведения растворимости гидроксида кадмия $K_3 = 1/\text{ПР Cd}(\text{OH})_2$.

Константа равновесия реакции (2)

$$K = K_1 \cdot K_2^2 \cdot K_3 = K_b^2(\text{NH}_3) / \text{ПР}(\text{Cd}(\text{OH})_2) \cdot K_{\text{уст}} [\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-} = (1,7 \cdot 10^{-5})^2 / 10^3 \cdot 2,2 \cdot 10^{-14} = 1,3 \cdot 10^1.$$

Значение константы больше единицы, следовательно, реакция (2) возможна. Однако, значение константы реакции обмена лигандами (1) больше, чем реакции осаждения (2), следовательно реакция (1) более вероятна, особенно в избытке аммиака.

Задачи для решения

9. Объясните следующий экспериментальный факт. В растворе $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ присутствие ионов Ag^+ с помощью галогенид-ионов обнаружить не удается, в то время как в присутствии ионов S^{2-} из раствора, содержащего комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, выпадает осадок Ag_2S . Ответ обоснуйте расчетом констант равновесия предполагаемых реакций.

10. Обоснуйте возможность взаимодействия следующих пар веществ в водном растворе. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, рассчитайте константу равновесия реакций в стандартных условиях.

- 1) $K_2[\text{HgI}_4] + \text{KBr}$
- 2) $K_2[\text{HgI}_4] + \text{KCN}$
- 3) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + K_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 4) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + K_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 5) $\text{FeCl}_2 + \text{NH}_3$
- 6) $K_3[\text{FeF}_6] + \text{KOH}$
- 7) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$
- 8) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{NH}_3$
- 9) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{NiCl}_2$
- 10) $K_3[\text{Cu}(\text{CN})_4] + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
- 11) $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$
- 12) $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KOH}$
- 13) $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$
- 14) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{HCl}$

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Примеры прогнозирования продуктов окислительно-восстановительных реакций

Задача 1

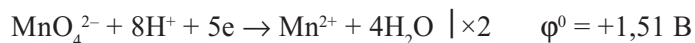
Составьте уравнение реакции взаимодействия взаимодействия пероксида водорода с перманганатом калия в кислой среде. Термодинамически обоснуйте возможность протекания реакции.

Решение

Сначала определим, какое из веществ будет восстановителем, а какое – окислителем. Пероксид водорода содержит атомы кислорода в степени окисления –1.

Для кислорода это промежуточная степень окисления, следовательно, пероксид водорода может быть и окислителем, и восстановителем. Перманганат калия в окислительно-восстановительных реакциях может быть только окислителем, так как содержит атомы марганца в высшей степени окисления (атомы кислорода в с. о. –2 и калия в с. о. +1 проявляют соответственно слабые восстановительные и окислительные свойства по сравнению с Mn^{7+} , поэтому их можно не принимать в расчет). Таким образом, в паре с сильным окислителем ($KMnO_4$) пероксид водорода будет играть роль восстановителя.

В кислой среде перманганат-ион восстанавливается до Mn^{2+} :

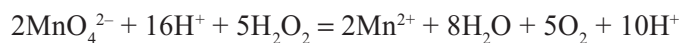


Пероксид водорода в кислой среде окисляется до O_2 :

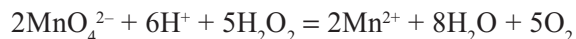


Из справочника выпишем значения потенциала восстановления перманганата: $\varphi^0 = +1,51 \text{ В}$ и потенциала окисления пероксида. В справочнике указан потенциал реакции восстановления кислорода до H_2O_2 : $\varphi_{O_2/H_2O_2}^0 = +0,695 \text{ В}$, нас же интересует обратная реакция, поэтому возьмем значение потенциала с обратным знаком: $\varphi^0 = -0,695 \text{ В}$.

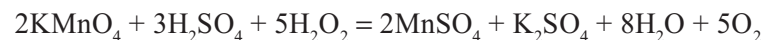
Сложим полуреакции с учетом коэффициентов (первую полуреакцию умножим на 2, а вторую – на 5) и получим уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионном виде:



Сократив ионы водорода в правой и левой части, получим:



В молекулярном виде:



Стандартное значение ЭДС этой реакции:

$$E^0 = +1,51 - 0,695 = 0,815 \text{ В.}$$

$E^0 > 0$, следовательно реакция термодинамически возможна в стандартных условиях.

Задача 2

Составьте уравнение реакции взаимодействия взаимодействия пероксида водорода с бромом в кислой и щелочной среде. Термодинамически обоснуйте возможность протекания реакции.

Решение

Сначала определим, какое из веществ будет восстановителем, а какое – окислителем. Пероксид водорода содержит атомы кислорода в степени окисления –1. Для кислорода это промежуточная степень окисления. Следовательно, пероксид водорода может быть и окислителем, и восстановителем. Для брома степень окисления 0 также является промежуточной, следовательно, он может быть и окислителем, и восстановителем. В данном случае, когда оба реагента могут выполнять роль и окислителя, и восстановителя, необходимо выяснить, который из них обладает более сильными окислительными свойствами. Для этого выпишем значения потенциалов восстановления пероксида водорода и брома и сравним их значение.

Кислая среда

$$\varphi^0 (H_2O_2/H_2O) = +1,76 \text{ В}$$

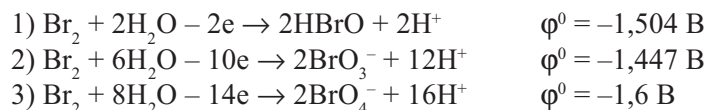
$$\varphi^0 (Br_2/Br) = +1,06 \text{ В}$$

В кислой среде пероксид водорода имеет более высокое значение стандартного потенциала восстановления, следовательно, является более сильным окислителем, чем бром. Следовательно, в рассматриваемом случае пероксид водорода будет окислителем, а бром – восстановителем.

Как окислитель пероксид водорода будет восстанавливаться до воды:



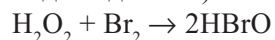
Бром как окислитель может окисляться, переходя в положительные степени окисления +1, +5, +7 в соответствии со схемами (значения стандартных электродных потенциалов возьмем из справочника):



Сложим полуреакцию восстановления пероксида с полуреакцией окисления брома (1–3) поочередно с учетом коэффициентов и получим три возможных уравнения окислительно-восстановительных реакции в ионном виде:



или (приведя подобные)



или (приведя подобные)



или (приведя подобные):



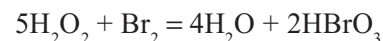
Вычислим значения стандартной ЭДС реакций 1–3:

$$E_1^0 = +1,76 - 1,504 = 0,256 \text{ В}$$

$$E_2^0 = +1,76 - 1,447 = 0,313 \text{ В}$$

$$E_3^0 = +1,76 - 1,6 = 0,16 \text{ В}$$

Все вычисленные значения больше нуля, следовательно, все три реакции возможны, но наиболее вероятна реакция (2), т. к. ей соответствует наибольшее значение ЭДС. Ее уравнение в молекулярном виде:



Щелочная среда

$$\varphi^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0,88 \text{ В}$$

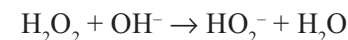
$$\varphi^0 (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,06 \text{ В}$$

В щелочной среде бром имеет более высокое значение стандартного потенциала восстановления, следовательно, является более сильным окислителем, чем пероксид водорода. Следовательно, в рассматриваемом случае бром будет окислителем, а пероксид водорода – восстановителем.

Как окислитель бром восстанавливается до бромид-иона в соответствии с уравнением:



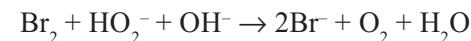
Пероксид водорода в щелочной среде диссоциирует с образованием гидропероксид-иона:



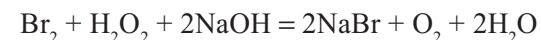
Гидропероксид-ион как восстановитель окисляется с образованием молекулярного кислорода:



Сложим полуреакции окисления и восстановления и получим уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионном виде:



Уравнение реакции в молекулярном виде:



Вычислим значения стандартной ЭДС реакций:

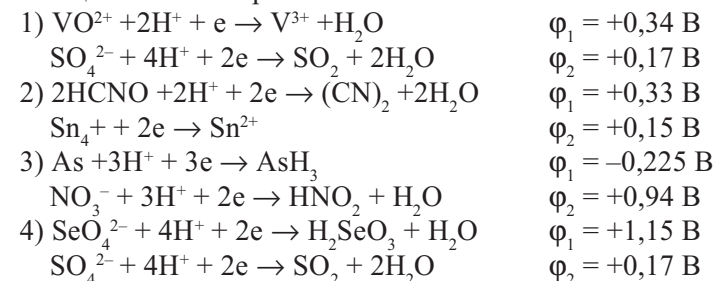
$$E^0 = +1,06 + 0,065 = 1,125 \text{ В}$$

ЭДС больше нуля, следовательно реакция термодинамически возможна.

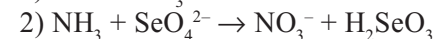
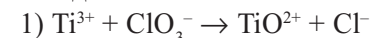
Итак, при взаимодействии с бромом пероксид водорода в кислой среде является окислителем, а в щелочной среде – восстановителем.

Задачи для решения

1. Определите направление ОВР и напишите уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции в ионной и молекулярной формах, если стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем равны:



2. Выведите реакцию среды в схемах окислительно-восстановительных реакций и составьте уравнения реакций в ионном и молекулярном виде:



- 3) $S^{2-} + Br_2 \rightarrow SO_4^{2-} + Br^-$
- 4) $NH_3 + MnO_4^- \rightarrow NO_3^- + MnO_4^{2-}$
- 5) $I^- + SO_4^{2-} \rightarrow I_2 + H_2S$
- 6) $H_2O_2 + IO_3^- \rightarrow I_2 + O_2$
- 7) $H_2C_2O_4 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + CO_2$

3. Уравняйте окислительно-восстановительные реакции методом ионно-электронного баланса:

- 1) $H_2O_2 + HI \rightarrow I_2 + H_2O$
- 2) $H_2O_2 + KMnO_4 + HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + O_2 + KNO_3 + H_2O$
- 3) $H_2O_2 + CrCl_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O$
- 4) $NH_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow KNO_3 + K_2MnO_4 + H_2O$
- 5) $Ti_2(SO_4)_3 + KClO_3 + H_2O \rightarrow TiOSO_4 + KCl + H_2SO_4$
- 6) $Fe(NO_3)_2 + MnO_2 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2 + H_2O$
- 7) $KNCS + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + SO_2 + CO_2 + NO_2 + K_2SO_4 + H_2O$
- 8) $CuFeS_2 + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO + H_2O$
- 9) $Na_2S_4O_6 + KMnO_4 + HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + Na_2SO_4 + KNO_3 + H_2O + H_2SO_4$
- 10) $As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + SO_2 + NO_2 + H_2O$

4. Закончите уравнения реакций, определите коэффициенты методом ионно-электронного баланса:

- 1) $Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow MnO_2 + \dots$
- 2) $MnO_2 + O_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + \dots$
- 3) $FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- 4) $NaAsO_2 + I_2 + NaOH \rightarrow Na_3AsO_4 + \dots$
- 5) $PbS + HNO_3 \rightarrow PbSO_4 + NO_2 + \dots$
- 6) $HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + \dots$
- 7) $KI + CuCl_2 \rightarrow CuCl + \dots$
- 8) $KI + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow I_2 + \dots$
- 9) $HBr + KMnO_4 \rightarrow MnBr_2 + \dots$
- 10) $Cu_2O + HNO_3 \rightarrow NO + \dots$
- 11) $Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O \rightarrow Ni(OH)_3 + \dots$
- 12) $Zn + H_3AsO_3 + H_2SO_4 \rightarrow AsH_3 + \dots$
- 13) $Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + \dots$
- 14) $I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(IO_3)_2 + \dots$
- 15) $HClO_3 \rightarrow ClO_2 + \dots$

5. Оцените возможность взаимодействия следующих веществ в водных растворах. Составьте уравнение окислительно-восстановительных реакций и термодинамически обоснуйте возможность их протекания:

- 1) $H_2O_2 + HClO \rightarrow \dots$
- 2) $HIO_3 + H_2O_2 \rightarrow \dots$
- 3) $Na_2S_2O_3 + Cl_2 \rightarrow \dots$
- 4) $NaClO_3 + H_2S \rightarrow \dots$
- 5) $MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- 6) $Mn(NO_3)_2 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow \dots$

6. Термодинамически обоснуйте возможность взаимодействия следующих пар веществ в кислой и щелочной средах в стандартных условиях. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций:

- 1) Cl_2 и $NaIO_3$
- 2) H_2O_2 и $KClO_3$
- 3) S и H_2O_2
- 4) I_2 и H_2O_2
- 5) $CrCl_3$ и H_2O_2
- 6) $MnCl_2$ и H_2O_2

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

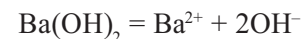
Примеры решения задач

Задача 1

Определите pH в 0,012 M растворе гидроксида бария при 25° C.

Решение

Гидроксид бария – сильный электролит и в разбавленном растворе диссоциирует практически полностью согласно уравнению реакции:



pH такого раствора можно вычислить по следующей формуле:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg [OH^-] = 14 + \lg (2 \cdot 0,012) = 12,38$$

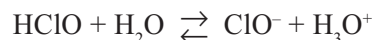
О т в е т : Раствор гидроксида бария имеет pH, равный 12,38.

Задача 2

Определите pH в 0,002 М растворе хлорноватистой кислоты при 25° С.

Решение

Хлорноватистая кислота – слабый электролит и в водном растворе диссоциирует неполностью по уравнению реакции:



Константа равновесия этой реакции – это константа кислотности K_a .

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_B}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg\sqrt{K_a \cdot c_B} = -\lg\sqrt{2,82 \cdot 10^{-8} \cdot 0,002} = 5,12$$

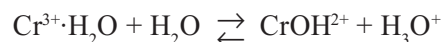
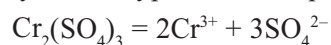
О т в е т : Раствор хлорноватистой кислоты имеет pH 5,12.

Задача 3

Определите pH 0,002 М раствора сульфата хрома (III) при 25° С.

Решение

Сульфат хрома (III) в растворе практически необратимо диссоциирует на ионы хрома (III) и сульфат-ионы. Катионы хрома (III) затем подвергаются обратимому протолитизу, выполняя функцию слабой кислоты, в результате этого среда становится кислой. Указанный процесс изображают следующими уравнениями реакций:



это равновесие описывается следующей константой:

$$K_a = \frac{[\text{CrOH}^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cr}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2c_B}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\sqrt{K_a \cdot 2c_B} = -\lg\sqrt{1,12 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 0,002} = 3,17$$

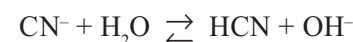
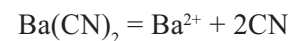
О т в е т : Раствор сульфата хрома (III) имеет pH 3,17.

Задача 4

Определите pH 0,002 М раствора цианида бария при 25° С.

Решение

Цианид бария в растворе практически необратимо диссоциирует на катионы бария (II) и цианид-ионы, цианид-ионы подвергаются обратимому протолитизу, выполняя функцию слабого основания. В результате среда раствора становится щелочной. Процесс протолитиза можно выразить следующими уравнениями реакций:



последнее равновесие описывается константой основности:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{2c_B}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] =$$

$$= 14 + \lg\sqrt{\frac{K_w \cdot 2c_B}{K_a}} = 14 + \lg\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 0,002}{4,93 \cdot 10^{-10}}} = 10,46$$

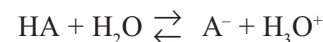
О т в е т : Раствор цианида бария имеет pH 10,46.

Задача 5

Определите степень протолитиза слабой кислоты HA в 0,01 М растворе с pH 3,38 при 25° С.

Решение

Уравнение реакции протолитиза слабой кислоты имеет вид:



Степень протолитиза слабой кислоты можно вычислить из следующего уравнения:

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{HA}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_{\text{HA}}} = \frac{10^{-3,38}}{0,01} = 0,042$$

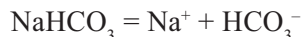
О т в е т . Степень протолитиза слабой кислоты HA равна 0,042 или 4,2 %.

Задача 6

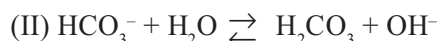
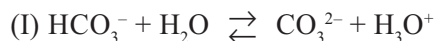
Определите степень протолиза в 0,002 М растворе гидрокарбоната натрия при 25° С.

Решение

В растворе гидрокарбоната натрия протекают процессы протолиза, которые можно описать следующими уравнениями реакций:



Анион HCO_3^- является амфолитом, поэтому в растворе протекают два процесса:



Константа равновесия первого процесса – это константа кислотности K_a^I , согласно справочным данным она равна $4,68 \cdot 10^{-11}$. Константу равновесия второго процесса можно рассчитать по уравнению:

$$K_b^{II} = \frac{K_w}{K_a^I} = \frac{10^{-14}}{4,24 \cdot 10^{-7}} = 2,4 \cdot 10^{-8}$$

$K_b^{II} > K_a^I$, поэтому расчет проводим по уравнению (II).

$$K_b^{II} = \frac{K_w}{K_a^{II}} = \bar{\alpha}_{\text{HCO}_3^-}^2 c_{\text{HCO}_3^-} = \bar{\alpha}_{\text{HCO}_3^-}^2 c_B$$

$$\bar{\alpha}_{\text{HCO}_3^-} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a^{II} c_B}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{(4,27 \cdot 10^{-7}) \cdot 0,002}} = 0,0034$$

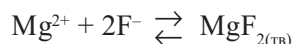
Ответ: Степень протолиза ионов HCO_3^- в водном растворе гидрокарбоната натрия равна 0,0034 или 0,34 %.

Задача 7

Рассчитайте величину произведения растворимости фторида магния, если его растворимость в воде (L) равна 0,001 моль/л при некоторой температуре.

Решение

В растворе фторида магния устанавливается следующее равновесие:



Указанное равновесие характеризуется константой (ПР):

$$\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]_2 = L(2L)^2 = 4L^3 = 4(0,001)^3 = 4 \cdot 10^{-9}$$

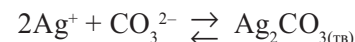
Ответ: Произведение растворимости фторида магния равно $4 \cdot 10^{-9}$.

Задача 8

Рассчитайте равновесную молярную концентрацию (моль/л) анионов в насыщенном растворе карбоната серебра (I) при 25° С.

Решение

При 25° С в насыщенном растворе существует равновесие:



$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{CO}_3^{2-}] = \{2[\text{CO}_3^{2-}]\}^2[\text{CO}_3^{2-}]^2 = 4[\text{CO}_3^{2-}]^3$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,7 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

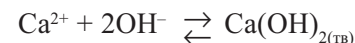
Ответ: Равновесная концентрация ионов CO_3^{2-} в насыщенном растворе карбоната серебра (I) при 25° С равна $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Задача 9

Определите рН насыщенного раствора гидроксида кальция при 25° С.

Решение

В насыщенном растворе гидроксида кальция существует равновесие:



$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1/2 [\text{OH}^-][\text{OH}^-]^2 = 1/2 [\text{OH}^-]^3$$

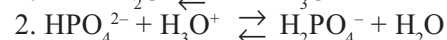
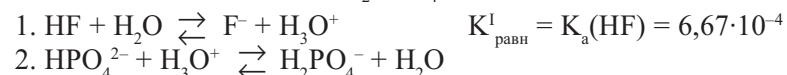
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \sqrt[3]{2\text{ПР}} = 14 + \lg \sqrt[3]{2(6,3 \cdot 10^{-6})} = 12,4$$

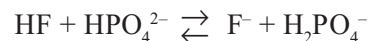
Ответ: При 25° С насыщенный раствор гидроксида кальция имеет рН 12,4.

Задача 10

Написать уравнение реакции взаимодействия водных растворов плавиковой кислоты и гидрофосфата натрия. Обосновать термодинамическую вероятность протекания реакции.

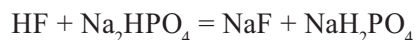


$$K_{\text{равн}}^{\text{II}} = \frac{1}{K_a^{\text{II}}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1}{6 \cdot 10^{-8}} = 1,7 \cdot 10^7$$



$$K_{\text{равн}} = K^{\text{I}} \cdot K^{\text{II}} = 6,67 \cdot 10^{-4} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 1,1 \cdot 10^4$$

Молекулярное уравнение реакции:

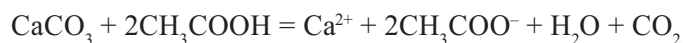


Задача 11

Написать уравнение реакции взаимодействия водных растворов карбоната кальция и уксусной кислоты. Обосновать термодинамическую вероятность протекания реакции.



- $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \quad K^{\text{I}} = \text{ПР}(\text{CaCO}_3)$
- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad K^{\text{II}} = K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$
- $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \quad K^{\text{III}} = \frac{1}{K_a^{\text{I}} \cdot K_a^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COOH})}$



Молекулярное уравнение реакции:



$$K = K^{\text{I}} \cdot (K^{\text{II}})^2 \cdot K^{\text{III}} =$$

$$\frac{\text{ПР}(\text{CaCO}_3) \cdot K_a^2(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a^{\text{I}} \cdot K_a^{\text{II}}(\text{H}_2\text{CO}_3)} =$$

$$= \frac{4,4 \cdot 10^{-9} \cdot (1,7 \cdot 10^{-5})^2}{5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}} = 5 \cdot 10^{-2}$$

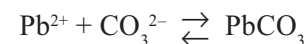
Константа равновесия реакции больше единицы, значит реакция термодинамически возможна в стандартных условиях.

Задача 12

Написать уравнение реакции взаимодействия водных растворов нитрата свинца и карбоната натрия. Обосновать термодинамическую вероятность протекания реакции.

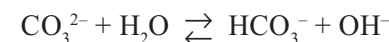
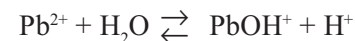


В водном растворе соли могут вступать в реакцию обмена согласно уравнению



$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{\text{ПР}(\text{PbCO}_3)} = \frac{1}{7,5 \cdot 10^{-14}} = 1,3 \cdot 10^{13}$$

Вместе с тем взаимодействующие соли в водном растворе могут вступать в реакции протолиза согласно следующим уравнениям:

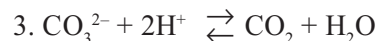


Образующиеся ионы могут взаимодействовать с образованием малодиссоциирующих веществ:

$$1. 2\text{PbOH}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons (\text{PbOH})_2\text{CO}_3 \quad K^{\text{I}} = \frac{1}{\text{ПР}} = \frac{1}{10^{-45}} = 10^{45}$$

$$2. \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2 \quad K^{\text{II}} = \frac{1}{\text{ПР}} = \frac{1}{10^{-20}} = 10^{20}$$

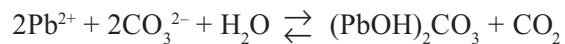
Сопоставляя величины констант равновесия K^{I} и K^{II} приходим к выводу, что наиболее вероятна первая реакция, приводящая к образованию основной соли:



$$K^{\text{III}} = \frac{1}{K_a^{\text{I}} \cdot K_a^{\text{II}}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1}{4,27 \cdot 10^{-7} \cdot 4,68 \cdot 10^{-11}} = 5 \cdot 10^{16}$$

$$4. \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad K^{\text{IV}} = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

Принимая во внимание все наиболее вероятные процессы, можно записать уравнение реакции взаимодействия солей в водном растворе:

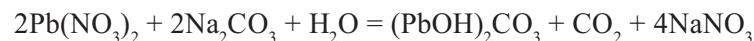


Константа указанного равновесия:

$$K = K_w \cdot K^I \cdot K^{III} = 10^{-14} \cdot 10^{45} \cdot 10^{16} = 5 \cdot 10^{15}$$

Процесс термодинамически возможен при стандартных условиях и более вероятен, чем реакция обмена с образованием карбоната свинца.

Молекулярное уравнение реакции совместного гидролиза нитрата свинца и карбоната натрия имеет вид



Задачи для решения

1. Рассчитайте pH 0,1M растворов:

Задача	Вариант				
	а	б	в	г	д
1.1	HCOOH	HNO ₂	HF	HN ₃	CH ₃ COOH
1.2	H ₂ S	H ₃ AsO ₄	H ₂ Se	H ₃ PO ₄	H ₂ TeO ₃
1.3	HBrO	H ₃ AsO ₃	HCN	H ₂ N ₂ O ₂	HClO

2. Рассчитайте pH раствора гидроксида аммония, если концентрация раствора равна: а) 0,075 M; б) 0,005 M; в) 0,1 M; г) 0,025 M; д) 0,01 M; е) 0,05 M.

3. Определите pH указанных растворов щелочи M(OH)₂: а) 0,0074; б) 0,0029 M; в) 0,0018 M; г) 0,0055 M; д) 0,0036 M; е) 0,0041 M.

4. Определите pH растворов селеновой кислоты, если концентрация раствора равна: а) 0,023 M; б) 0,0078 M; в) 0,0037 M; г) 0,0052 M; д) 0,044 M; е) 0,0015 M.

5. Рассчитайте pH раствора объемом 2,5 л, если в нем одновременно содержатся 0,0032 моль азотной кислоты и следующее количество вещества (моль) для серной кислоты: а) 0,0015; б) 0,0083; в) 0,0027; г) 0,0034; д) 0,0051; е) 0,0072.

6. Не прибегая к расчету, укажите в каждом наборе ту соль (из трех), в растворе которой (при одинаковой концентрации и температуре) pH будет больше:

Вариант					
а	б	в	г	д	е
Cu(NO ₃) ₂	KBrO	Rb ₂ S	NH ₄ NO ₃	NaN ₃	K ₃ AsO ₄
Pb(NO ₃) ₂	KCl	Rb ₂ SO ₃	NH ₄ Cl	NaNO ₂	Na ₃ AsO ₄
Ba(NO ₃) ₂	KClO	Rb ₂ CO ₃	NH ₄ ClO ₄	NaOCN	Li ₃ AsO ₄

Вариант					
ж	з	и	к	л	м
Ba(HCOO) ₂	Pb(NO ₃) ₂	AlCl ₃	CsNO ₂	FeSO ₄	Li ₂ CO ₃
Ba(CN) ₂	NH ₄ NO ₃	FeCl ₃	CsCN	CuSO ₄	Rb ₂ CO ₃
Ba(NO ₂) ₂	Ba(NO ₃) ₂	GaCl ₃	CsNO ₃	ZnSO ₄	Cs ₂ CO ₃

7. Определите pH 0,1M растворов солей:

Задача	Вариант					
	а	б	в	г	д	е
7.1	ZnBr ₂	Cu(NO ₃) ₂	CdSO ₄	Pb(NO ₃) ₂	FeSO ₄	Be(ClO ₄) ₂
7.2	AlCl ₃	In(NO ₃) ₃	CrCl ₃	KCr(SO ₄) ₂	Sc(NO ₃) ₃	KAl(SO ₄) ₂
7.3	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Sc ₂ (SeO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Y ₂ (SO ₄) ₃	La ₂ (SeO ₄) ₃	In ₂ (SO ₄) ₃
7.4	CsNO ₂	KF	NaBrO	KHCOO	RbCN	LiCH ₃ COO
7.5	K ₂ Se	Li ₂ SO ₃	Rb ₂ CO ₃	Na ₂ SeO ₃	K ₂ AsO ₄	Cs ₂ TeO ₃
7.6	Ba(NO ₂) ₂	Ca(ClO) ₂	Sr(CN) ₂	Sr(NO ₂) ₂	Ba(ClO) ₂	Ca(CN) ₂
7.7	KHS	NaH ₂ AsO ₃	CsHCO ₃	Na ₂ H ₄ TeO ₆	Na ₂ HPO ₄	K ₂ HAsO ₄
7.8	NaH ₂ PO ₄	CsHCO ₃	KH ₂ AsO ₄	LiHSO ₃	KH ₂ PO ₄	NaHSeO ₃

8. Не прибегая к расчету укажите, в растворе какой соли каждого набора (при постоянной концентрации и температуре) степень гидролиза больше.

Вариант					
а	б	в	г	д	е
Cs ₂ HPO ₄	Rb ₂ CO ₃	Ba(HS) ₂	K ₃ AsO ₄	Na ₂ S	NaHSO ₄
Cs ₃ PO ₄	RbHCO ₃	BaS	K ₂ HAsO ₄	NaHSe	Na ₂ SO ₃

Вариант					
ж	з	и	к	л	м
ScCl ₃	K ₂ SO ₃	Zn(ClO ₄) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Na ₂ S	FeCl ₂
YCl ₃	K ₂ SeO ₃	Cd(ClO ₄) ₂	Sn(NO ₃) ₂	Na ₂ Se	CoCl ₂
LaCl ₃	K ₂ TeO ₃	Hg(ClO ₄) ₂	Be(NO ₃) ₂	Na ₂ Te	NiCl ₂

9. Рассчитайте значение произведения растворимости, если известна растворимость (моль/л) вещества M₂A в воде при некоторой температуре: а) 1,2·10⁻³; б) 2,7·10⁻⁴; в) 0,034; г) 5,6·10⁻⁶; д) 8,3·10⁻⁴; е) 7,9·10⁻⁵.

10. См. условие и данные задачи № 9 для веществ: 10.1 – MA₃, 10.2 – MA₄, 10.3 – M₂A₃.

11. Рассчитайте равновесную молярную концентрацию (моль/л) катионов в насыщенном растворе указанных солей при 25° С:

Задача	Вариант				
	а	б	в	г	д
11.1	Ag ₂ MoO ₄	Ag ₂ CrO ₄	Ag ₂ CO ₃	Ag ₂ C ₂ O ₄	Ag ₂ SO ₄
11.2	Tl ₂ C ₂ O ₄	Tl ₂ SeO ₄	Tl ₂ S	Tl ₂ CrO ₄	Tl ₂ Se

12. Рассчитайте равновесную молярную концентрацию (моль/л) анионов в насыщенном растворе указанных солей при 25° С:

Задача	Вариант				
	а	б	в	г	д
12.1	BaF ₂	MgF ₂	PbCl ₂	CaF ₂	SrF ₂
12.2	Ca(IO ₃) ₂	Pb(BrO ₃) ₂	Pb(IO ₃) ₂	Ba(BrO ₃) ₂	Cu(IO ₃) ₂

13. Рассчитайте растворимость (моль/л) следующих веществ при 25°С.

Задача	Вариант			
	а	б	в	г
13.1	Tl ₃ PO ₄	Ag ₃ AsO ₄	Li ₃ PO ₄	Ag ₃ AsO ₃
13.2	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	Ba ₃ (PO ₄) ₂

14. Рассчитайте значение ПР гидроксида металла M(OH)₂, если известен водородный показатель его насыщенного раствора при 25° С: а) 9,54; б) 9,17; в) 10,68; г) 9,76; д) 9,34; е) 10,24.

15. Определите pH насыщенного раствора указанного гидроксида при 25°С.

Задача	Вариант				
	а	б	в	г	д
15.1	Mg(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂
15.2	Sc(OH) ₃	Y(OH) ₃	La(OH) ₃	Ce(OH) ₃	Nd(OH) ₃

16. Рассчитайте ПР, если известна массовая доля указанной соли в насыщенном растворе при некоторой температуре (плотность раствора принять равной 1 г/мл).

Вариант	а	б	в	г	д
Соль	Pb(N ₃) ₂	Ni(IO ₃) ₂	Ag ₂ WO ₄	Ag ₂ CO ₃	Cd(CN) ₂
ω, %	0,057	0,205	0,012	0,0086	0,057

17. Написать уравнения следующих реакций в ионной форме:

- 1) Pb(CH₃COO)₂ + HCl →
- 2) Al(OH)₃ + KOH →
- 3) Ca(CH₃COO)₂ + Na₃PO₄ →
- 4) CH₃COOH + Zn(OH)₂ →
- 5) CrCl₃ + Ba(OH)₂ →
- 6) CuSO₄ + H₂S →

18. Написать в молекулярной форме уравнения реакций, соответствующие следующим ионным уравнениям:

- 1) Ca²⁺ + CO₃²⁻ → CaCO₃
- 2) Al³⁺ + OH⁻ → Al(OH)₃
- 3) Al(OH)₃ + OH⁻ → [Al(OH)₆]³⁻
- 4) Al(OH)₃ + H⁺ → Al³⁺ + H₂O

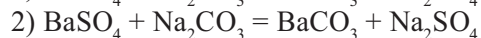
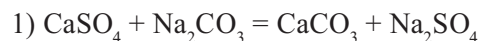
19. Вычислить pH 0,46%-го раствора муравьиной кислоты. Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

20. Вычислить pH раствора, полученного растворением 1,12 л (н. у.) аммиака в 500 мл воды.

21. Вычислить pH 0,2 М раствора сернистой кислоты, приняв степень диссоциации кислоты равной 28 % и учитывая лишь первую стадию диссоциации.

22. Вычислить pH раствора, полученного растворением в 1 л воды 0,44 г углекислого газа, учитывая лишь первую стадию диссоциации угольной кислоты.

23. Учитывая величины ПР труднорастворимых веществ, оценить, в какую сторону сдвинуто равновесие в следующих системах:



24. Вычислить ПР иодида свинца, если известно, что растворимость его при комнатной температуре равна 0,058 г на 100 г раствора.

25. Растворимость ортофосфата серебра равна $6,4 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г раствора. Вычислить его ПР.

26. ПР карбоната серебра равно $6,15 \cdot 10^{-12}$. Вычислить растворимость этой соли на литр и в граммах на 100 г раствора.

27. Пользуясь величинами ПР для солей AgI, PbS, BaCO₃, Ag₂CO₃, PbCl₂, Ca₃(PO₄)₂, сравнить их растворимость.

28. Будет ли выпадать осадок при добавлении к 100 мл 0,02 н. раствора сульфата калия 100 мл 0,01 н. раствора хлорида кальция?

29. Будет ли выпадать осадок при смешивании 100 мл 0,02 М раствора нитрата свинца с 200 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты?

30. Будет ли выпадать осадок при смешивании 500 мл 0,01 н. раствора хлорида бария и 250 мл 0,1 н. раствора фтороводородной кислоты?

31. Будет ли выпадать осадок при добавлении к 200 мл 0,5%-го раствора хлорида цинка ($\rho \sim 1$ г/мл) 18 мл 0,1 н. раствора аммиака?

32. Какое вещество будет выпадать в осадок при добавлении к раствору, содержащему в 1 л 0,01 моль сульфата натрия и 0,001 моль карбоната натрия, равного объема 0,001 М раствора хлорида кальция?

33. Какое или какие вещества будут выпадать в осадок, если к 1 л раствора, содержащего по 0,001 моль нитратов свинца и железа (II), добавить 0,5 л 0,01 М раствора сульфида железа?

34. Сколько молей ионов стронция будут оставаться в растворе после выпадения осадка, если слить равные объемы 0,01 н. раствора нитрата стронция и 0,02 н. раствора сульфата натрия?

35. Как зависит способность соли к гидролизу от радиуса, заряда, поляризующего действия и поляризуемости катиона и аниона?

36. Почему многозарядные катионы, например Pb⁴⁺, Sn⁴⁺ и др., в водном растворе могут существовать лишь при низких значениях pH?

37. В каких случаях гидролиз может осложняться процессами полимеризации продуктов и образования многоядерных комплексов? Рассмотреть на примерах гидролиза хлоридов железа (III), олова (II), сурьмы (III) и силиката натрия.

38. При добавлении каких электролитов к водному раствору сульфита натрия гидролиз этой соли усиливается? Какие электролиты способны подавить гидролиз сульфита натрия?

39. Чем объяснить (привести расчет), что в водном растворе среднего ортофосфата натрия среда щелочная; гидрофосфата – слабощелочная; дигидрофосфата – слабокислая?

40. Почему водные растворы сульфида и гидросульфида натрия одинаковой молярной концентрации имеют разные pH: pH в растворе сульфида выше, чем гидросульфида?

41. Как объяснить, что водный раствор гидрокарбоната натрия имеет слабощелочную среду, а водный раствор гидросульфита натрия – слабокислую, хотя обе соли – соли слабых кислот?

42. Оценить реакцию среды в разбавленных растворах NH₄CH₃COO, (NH₄)₂CO₃, NH₄HCO₃, (NH₄)₂S, NH₄HS.

43. В каком растворе в каждой из указанных пар солей при одинаковой их молярной концентрации величина pH ниже: CrCl₂ или CrCl₃; CrCl₃ или NaCrO₂; NaCrO₂ или Na₂CrO₄; BeSO₄ или MgSO₄; BeSO₄ или Na₂BeO₂; Na₃SbO₄ или Na₃SbO₃?

44. Почему при смешении водных растворов сульфата алюминия и сульфида натрия, а также растворов нитрата алюминия и карбоната калия в осадок выпадает одно и то же вещество?

45. Почему при действии водного раствора сульфида натрия на раствор соли магния выделяется сероводород; при действии растворов хлорида аммония на раствор силиката натрия образуется осадок кремниевой кислоты?

46. Почему в водных растворах нельзя получить средние ацетаты олова (II), железа (III) и висмута (III); сульфиды магния, алюминия и хрома (III); сульфиты олова (II), алюминия и железа (III); средние карбонаты меди (II), ртути (II), алюминия, олова (II) и железа (III); средние силикаты висмута (III), ртути (II) и т. д.? Какие продукты могут выпадать в осадок в каждом из случаев?

47. Написать в ионной форме уравнения реакций, протекающих в водных растворах:

- 1) $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
- 2) $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
- 3) $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
- 4) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$
- 5) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$
- 6) $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow$

48. Какие из пар солей в водных растворах взаимно усиливают гидролиз: FeCl_3 и Na_2SO_3 ; $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и MgCl_2 ; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2S ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и ZnCl_2 ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2S ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2CO_3 ? Написать уравнения реакций, мотивирующие ответ.

49. Чем определяется возможность гидролиза труднорастворимых солей? Подвергаются ли гидролизу соли PbS , FeS , Cr_2S_3 ?

50. Используя значения констант диссоциации соответствующих кислот, оценить, не проводя расчетов, какая из солей наиболее подвержена гидролизу в водном растворе:

	KHCOO	KCH_3COO	KCN	KF	KNO_2	KClO	KBrO
$K_{\text{дисс}}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$

Ответы к задачам

Атомно-молекулярное учение

1) S_8 ; **2)** 0,04 г; **3)** $3,88 \cdot 10^{-12}$ г; **7)** 9,01 г/моль; **8)** 28,63 г/л; **9)** 32,69 г/моль; **10)** 12,09 г/моль; **11)** 56 г/моль, 3,36 л; **12)** 20 г/моль; **13)** 70,1 г/моль; **14)** 38,25 г/моль; **15)** 20 г/моль; **16)** 67,69 г/моль; **17)** 49 г/моль; **18)** 78,97 г/моль, 58,40 г/моль; **19)** 118,3 а. е. м., 0,220 Дж/г·К, $\frac{1}{4}$ моль; **20)** 63,56 г/моль, $\frac{1}{2}$; **22)** 20 г/моль, $\frac{1}{2}$, 0,765 Дж/г·К; **23)** 28 г/моль; **24)** 12,2.

Химическое равновесие в растворах электролитов

1.1) (а-д) 2,37; 2,14; 2,09; 2,86; 2,88; **1.2)** (а-д) 3,99; 1,63; 2,4; 1,57; 2,43; **1.3)** (а-д) 4,84; 5,11; 5,15; 4,35; 4,27; **2)** (а-е) 11,06; 10,47; 11,12; 10,82; 10,62; 10,97; **3)** (а-е) 12,17; 11,76; 11,56; 12,04; 11,86; 11,91; **4)** (а-е) 1,34; 1,81; 1,13; 1,98; 1,06; 2,52; **5)** (а-е) 2,61; 2,1; 2,46; 2,4; 2,27; 2,15; **7.1)** (а-е) 4,35; 4,17; 4,31; 3,58; 3,87; 3,35; **7.2)** (а-е) 3,01; 2,29; 2,48; 2,48; 2,81; 3,01; **7.3)** (а-е) 2,32; 2,65; 2,86; 4,89; 5,7; 2,14; **7.4)** (а-е) 8,14; 8,09; 10,84; 8,31; 11,15; 8,88; **7.5)** (а-е) 12; 10,1; 11,67; 10,66; 12,26; 11,85; **7.6)** (а-е) 8,3; 10,43; 11,3; 8,3; 10,43; 11,3; **7.7)** (а-е) 9,99; 11,12; 9,68; 11,98; 10,1; 9,99; **7.8)** (а-е) 4,1; 4,1; 3,99; 4,1; 4,1; 4,66; **9)** (а-е) $7 \cdot 10^{-9}$; $8 \cdot 10^{-11}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $7 \cdot 10^{-16}$; $2 \cdot 10^{-9}$; $2 \cdot 10^{-12}$; **10.1)** (а-е) $6 \cdot 10^{-11}$; $1 \cdot 10^{-13}$; $4 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-20}$; $1 \cdot 10^{-11}$; $1 \cdot 10^{-15}$; **10.2)** (а-е) $6 \cdot 10^{-13}$; $4 \cdot 10^{-16}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-24}$; $1 \cdot 10^{-13}$; $8 \cdot 10^{-19}$; **10.3)** (а-е) $3 \cdot 10^{-13}$; $2 \cdot 10^{-16}$; $5 \cdot 10^{-6}$; $6 \cdot 10^{-25}$; $4 \cdot 10^{-14}$; $3 \cdot 10^{-19}$; **11.1)** (а-д) $2 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; 0,029 моль/л; **11.2)** (а-д) 0,093; 0,058; $1 \cdot 10^{-8}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $8 \cdot 10^{-8}$ моль/л; **12.1)** (а-д) 0,015; 0,002; 0,032; $4 \cdot 10^{-4}$; 0,002 моль/л; **12.2)** (а-д) 0,016; 0,068; $8 \cdot 10^{-5}$; 0,04; 0,007 моль/л; **13.1)** (а-г) 0,007; $1 \cdot 10^{-6}$; 0,003; $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; **13.2)** (а-г) $3 \cdot 10^{-8}$; $4 \cdot 10^{-6}$; $4 \cdot 10^{-8}$; $9 \cdot 10^{-9}$ моль/л; **14)** (а-е) $2 \cdot 10^{-14}$; $2 \cdot 10^{-15}$; $5 \cdot 10^{-11}$; $1 \cdot 10^{-13}$; $5 \cdot 10^{-15}$; $3 \cdot 10^{-12}$; **15.1)** (а-д) 10,4; 7,7; 9,9; 9,1; 9,2; **15.2)** (а-д) 7,4; 8; 8,5; 8,8; 8,3; **16)** (а-д) $2 \cdot 10^{-9}$; $3 \cdot 10^{-8}$; $4 \cdot 10^{-12}$; $8 \cdot 10^{-12}$; $1 \cdot 10^{-8}$; **19)** 2,35; **20)** 11,13; **21)** 1,25; **22)** 4,18; **24)** $8 \cdot 10^{-9}$; **25)** $1,5 \cdot 10^{-18}$; **26)** $1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $3,2 \cdot 10^{-3}$ г; **28)** нет; **29)** да; **30)** нет; **31)** да; **32)** CaCO_3 ; **33)** FeS ; PbS ; **34)** $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Учебное издание

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Задачи и упражнения к семинарским занятиям
для студентов первого курса химического факультета

Составители

Людмила Ивановна Балдина
Анна Федоровна Гусева
Елена Владиславовна Зак

Редактор и корректор М. А. Овечкина
Компьютерная верстка Н. В. Комариной

ЛР № 020257 от 22.11.96. Подписано в печать 11.09.2001. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$.
Бумага для множительных аппаратов. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 2,0. Усл. печ. л. 2,3. Тираж 150 экз. Заказ .

Издательство Уральского университета. 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ». 620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.