

**Комплекс заданий к организации самостоятельной работы по дисциплине «Общая и неорганическая химия». Часть 3**

**12. Растворы**

**13. Окислительно – восстановительные реакции**

**14 Координационные соединения, равновесие в растворах координационных соединений**

## Опорный конспект № 12. Тема «Растворы: способы выражения концентрации, взаимный пересчет концентраций, приготовление растворов»

«Почти все химические процессы, встречающиеся в природе – в организмах животных, в растениях или в земной коре, где жизнь невозможна, ... происходят в растворе.»

/ В. Оствальд, 1980 г./

*Раствор – термодинамически устойчивая гомогенная система, содержащая два и более вещества, свойства которой плавно изменяются в широком диапазоне концентраций.*

Растворение – сложный физико-химический процесс, включающий:

- физические явления:

- \* разрушение структуры вещества,
- \* взаимодиффузию частиц вещества и растворителя,
- \* изменения в структуре растворителя;

- химические явления:

- \* сольватацию (гидратацию),
- \* тепловые эффекты,
- \* диссоциацию или ассоциацию химических частиц.

Растворение – равновесный процесс:



Любое состояние равновесия определяют два фактора:

- склонность к достижению состояния с минимальной энергией,
- склонность к максимальной неупорядоченности (энтропии).

Переход вещества в растворенное состояние, диссоциация ионных соединений в водном растворе ведут к росту энтропии. Образование гидратных оболочек, наоборот, «организовывает» систему, энтропия снижается.

Величина и знак теплового эффекта растворения конкретного вещества в твердом агрегатном состоянии связаны с прочностью кристаллической решетки, энергиями диссоциации и гидратации растворенных частиц. Условия самопроизвольного протекания процесса определяется отрицательным знаком свободной энергии Гиббса:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Расход энергии на растворение твердого вещества является мерой «враждебности» вещества по отношению к взаимному смешению, от которого зависит его растворимость. Чем больше враждебность, которая измеряется количеством тепла, поглощаемым при растворении, тем меньше растворимость. Рост температуры процесса растворения ведет к повышению энтропии, а, следовательно, к росту растворимости

**Концентрацией раствора называется масса или количество растворенного вещества, содержащиеся в определенной массе или объеме раствора или растворителя.**

Для количественного выражения концентрации растворенного вещества в настоящее время приняты следующие величины:

- *безразмерные* -

массовая доля растворенного вещества  $\omega = \frac{m(A)}{m(A) + m(L)}$

молярная (молярная) доля  $\chi = \frac{n(A)}{n(A) + n(L)}$

**- величины с размерностями -**

молярная концентрация вещества или молярность (M):  $c$ , моль/л

$$c = \frac{n(A)}{V(R)} = \frac{m(A) \times \rho \times 1000}{M(A) \times m(R)} = \frac{\omega \times \rho \times 1000}{M(A)}$$

эквивалентная концентрация вещества или нормальность (N):  $c_f$ , моль/л

$$c_f = \frac{n_f(A)}{V(R)}, \quad c_f = c \times z,$$

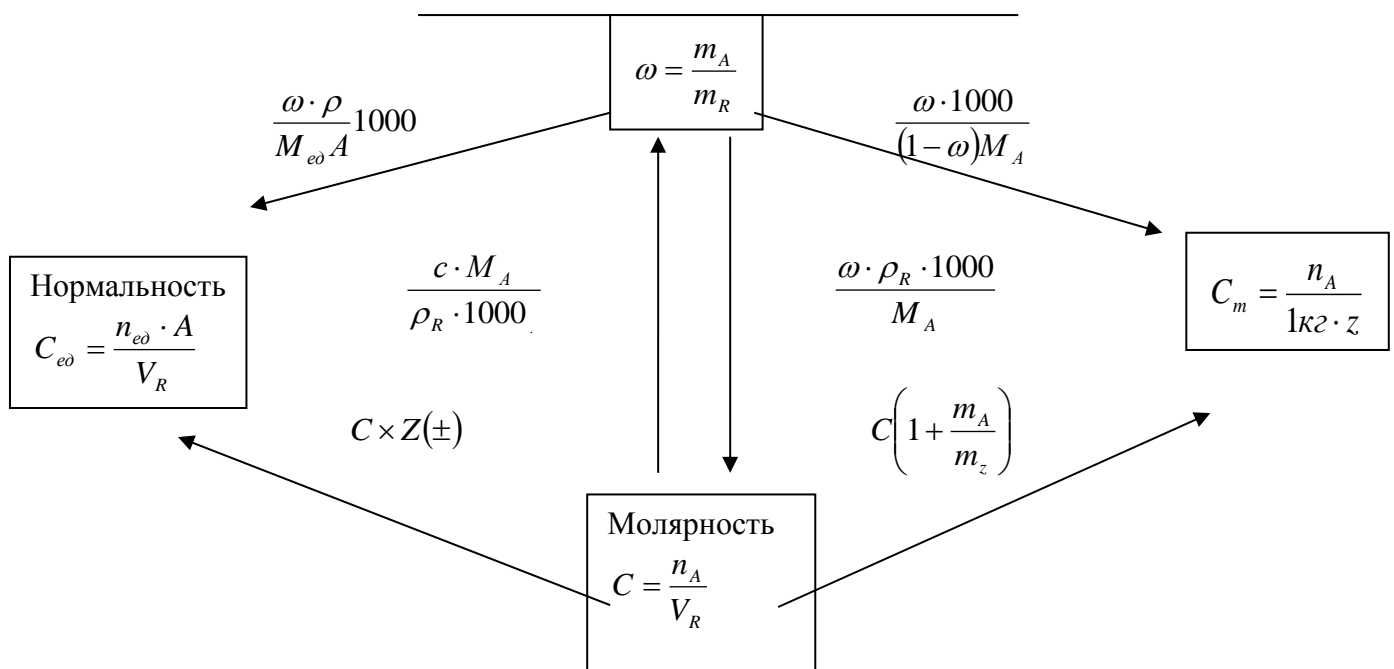
где  $z$  – эквивалентное число, равное суммарному заряду катионов или анионов в ионном соединении или числу связывающих электронов в ковалентном соединении.

молярность  $c_m$ , моль /кг (P)

$$c_m = \frac{n(A)}{m(R)} = \frac{\omega \times 1000}{(1 - \omega) \times M(A)}$$

Соотношения между указанными размерностями иллюстрирует схема «Правила этикетки», пользуясь которой можно легко решать задачи, связанные с пересчетом концентрации раствора.

### Правило этикетки



## 1. Взаимные пересчеты концентраций

**Пример 1:** Имеется 10%-ный раствор карбоната натрия, плотность раствора 1,1 г/мл. Рассчитать молярность, нормальность и моляльность этого раствора.

**Решение:** Проанализируем исходные данные и постараемся извлечь максимум полезной информации, сведя ее в таблицу, приняв массу исходного раствора за 100 г:

$m_R, \text{Г}$	$m_A, \text{Г}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Г}$	$V_R = m_R/\rho, \text{мл}$	$n = m_A/M_A, \text{моль}$
100	10	90	$100/1,1=90,9$	$10/106=0,094$

Молярность:  $c = n_A/V_R$ ,  $c = 0,094 \times 1000/90,9 = 1,03$  моль/л

Нормальность:  $c_f = c \times z$ ,  $c_f = 2 \times 1,03 = 2,06$  моль/л

Моляльность:  $c_m = n/1\text{кг H}_2\text{O}$ ,  $c_m = 0,094 \times 1000/90 = 1,04$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите молярную концентрацию 40,0%-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,30$  г/мл).
2. Рассчитайте массовую долю гидрокарбоната натрия в растворе, имеющем концентрацию этой соли 0,616 моль/л ( $\rho = 1,035$  г/мл).
3. Массовая доля серной кислоты в ее растворе с концентрацией 9,303 моль/л равна 60,62%. Какой объем занимают 100 г такого раствора?
4. 160 г раствора, содержащего 8 г хлорида натрия, при комнатной температуре имеет плотность  $\rho = 1,0541$  г/мл. Рассчитайте молярность, нормальность и моляльность данного раствора.
5. Любое состояние равновесия определяется двумя факторами: 1 - склонностью к достижению состояния с минимальной энергией; 2 - склонностью к максимальной неупорядоченности. Как изменяются эти факторы в процессе растворения ионных кристаллов в воде?

## 2. Приготовление растворов заданной концентрации



**A – газообразное вещество.** Для нахождения массы или количества вещества в общем случае (условия опыта отличаются от нормальных) можно воспользоваться уравнением Менделеева-Клайперона:  $n = PV/RT$ ,  $m = PVM/RT$

**A – жидкость.**  $m = V_A \times \rho$ ,  $n = m/M$

**A – твердое вещество.** Заданы масса  $m$  или количество вещества  $n$ .

Общая постановка задачи:

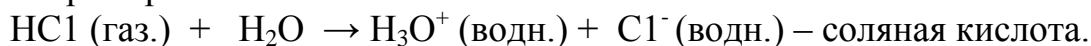
- 1) Как приготовить определенную массу или объем раствора с концентрацией, выраженной массовыми долями (или процентной концентрацией), имея в распоряжении:
  - а) газообразное вещество, реагирующее с водой, причем газ может быть взят как при нормальных условиях, так и отличных от них;
  - б) жидкое вещество, растворимое в воде;

в) твердое вещество: безводное или в форме кристаллогидрата, а так случай, когда происходит химическое взаимодействие твердого вещества с водой.

2) Приготовит раствор с указанной молярностью, нормальностью или моляльностью.

### Растворы газов

Растворение молекул газообразных веществ с ковалентной полярной связью в воде зачастую сопровождается явлениями диссоциации и гидратации, например:



На практике важно уметь рассчитывать концентрацию водного раствора газообразного вещества. При этом необходимо помнить уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева – Клайперона):  $PV = nRT$ , связывающее количество вещества с температурой и давлением.

**Пример 2.** Вычислите массовую долю хлороводорода в растворе, полученном при пропускании 10,00 л этого газа, взятого при нормальных условиях (н.у.), через 1,00 л воды.

**Решение:** Воспользуемся основной формулой:  $\omega = \frac{m(A)}{m(A) + m(L)}$

Масса хлороводорода:  $m = n(\text{HCl}) \times M(\text{HCl})$ ,  $n(\text{HCl}) = V / 22,4$

$$m = 10,00 \times 36,5 / 22,4 = 16,29 \text{ г}$$

Плотность воды принимаем  $1 \text{ г/см}^3$  или  $1 \text{ г/мл}$ , тогда масса 1 л воды (1000 мл) равна 1000 г.

$$\omega = 16,29 / (16,29 + 1000) = 0,016 \text{ или } 1,6\%$$

**Пример 3.** Вычислите массовую долю хлороводорода в растворе, полученном при пропускании 10,00 л этого газа из баллона (давление 300 кПа, температура  $25^\circ\text{C}$ ) через 1,00 л воды.

**Решение:** По сравнению с предыдущей задачей массу хлороводорода можно рассчитать по уравнению Менделеева – Клайперона:

$$PV = mRT/M, \text{ откуда } m = PVM/RT.$$

**!!! Не забываем, что все величины уравнения должны быть взяты в системе СИ: температура в градусах Кельвина :  $K = (^\circ\text{C} + 273)$ , объем –  $\text{м}^3$ , давление – Па, значение универсальной газовой постоянной  $R = 8,314 \times 10^3 \text{ Дж} \times \text{К/кмоль}$ ,  $M = 36,5 \text{ кг/кмоль} \rightarrow m(\text{HCl}), \text{ кг}$**

**Упрощенно:  $R = 8,314 \text{ Дж} \times \text{К/моль}$ ,  $M = 36,5 \text{ г/моль} \rightarrow m(\text{HCl}), \text{ г}$  //**

$$m(\text{HCl}) = 300000 \times 0,1 \times 36,5 / 8,314 \times (25 + 273) = 44,19 \text{ г}$$

$$\omega = 44,19 / (44,19 + 1000) = 0,0423 \text{ или } 4,23\%$$

Можно пойти другим путем: Привести объем газа к нормальным условиям, а затем решать аналогично задаче №1.

$$P_0 \times V_0 / T_0 = P \times V / T, \quad V_0 = V \times P \times T_0 / P_0 \times T,$$

$$V_0 = 10,00 \times 300 \times 273 / 101,325 \times 298 = 27,12 \text{ л}$$

$$m = 27,12 \times 36,5 / 22,4 = 44,19 \text{ г,}$$

$$\omega = 44,19 / (44,19 + 1000) = 0,0423 \text{ или } 4,23\%$$

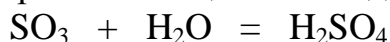
Предыдущие задания могут быть усложнены: например, газообразное вещество пропускают не в воду, а в водный раствор соляной кислоты заданной концентрации. В некоторых случаях приходится решать обратную задачу, в которой требуется определить объем пропущенного через воду или водный раствор газообразного вещества.

**Пример 4 .** 25,0 л хлороводорода (н. у.) пропустили через 200 г 12,0% -ной соляной кислоты. Найдите массовую долю хлороводорода в полученном растворе.

**Решение:** В этой задаче необходимо учесть и массу хлороводорода, внесенного с газовой средой, и массу хлороводорода в водной среде:

$$\omega_2 = (m(\text{р-ра}) \times \omega_1 + m(\text{газа})) / (m(\text{р-ра}) + m(\text{газа}))$$
$$m(\text{газа}) = 25,0 \times 36,5 \cdot 22,4 = 40,74 \text{ г (См. пример №1)}$$
$$\omega_2 = (200 \times 0,12 + 40,74) / (200 + 40,74) = 0,2689 \text{ или } 26,89\%$$

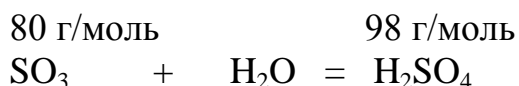
В некоторых случаях происходит химическое взаимодействие газообразного вещества с водой, например:



В этом случае необходимо предварительно рассчитать по уравнению реакции массу образовавшегося вещества.

**Пример 5 .** Определите массовую долю серной кислоты в растворе, полученном при растворении 40 г  $\text{SO}_3$  в 460 г воды.

**Решение:**



Из уравнения реакции следует, что  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{SO}_3) \times 98/80$ ,

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,225 m(\text{SO}_3)$$
$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / [m(\text{SO}_3) + m(\text{H}_2\text{O})]$$
$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,225 \times 40 / (40 + 460) = 0,098 \text{ или } 9,8\%$$

**Пример 6 .** Определите массовую долю серной кислоты в растворе, полученном при растворении 100 г  $\text{SO}_3$  в 400 г водного раствора 42,875%-ной серной кислоты.

**Решение:**

$$\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \times m(R_1) + 1,225m(\text{SO}_3)}{m(R_1) + m(\text{SO}_3)}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,42875 \times 400 + 1,225 \times 100}{400 + 100} = 0,588 \quad (58,8\%)$$

## Твердые вещества

При расчете массовой доли вещества в растворе используется основная формула и решение элементарных прямых и обратных задач обычно не вызывает затруднений. Более сложным представляется случай приготовления растворов из кристаллогидратов.

**Пример 7.** Как приготовить 500 г раствора сульфата меди (+2) с массовой долей соли 0,05, имея в распоряжении медный купорос (пентагидрат сульфата купрума)?

**Решение:**

В 500 г раствора должно содержаться безводной соли  $m(\text{CuSO}_4) = \omega \times m_R$

$$m(\text{CuSO}_4) = 0,05 \times 500 = 25 \text{ г}$$

Такая масса соли содержится в кристаллогидрате массой:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = m(\text{CuSO}_4) \times M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / M(\text{CuSO}_4)$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 25 \times 250 / 160 = 39 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 500 - 39 = 461 \text{ г.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

- Вычислите молярную концентрацию бромоводорода в растворе объемом 60,0 л, полученном при пропускании через воду бромоводорода объемом 100 л (н. у.).
- Какой объем аммиака (10°C, 96 кПа) следует растворить в 100 л воды для получения 25,0 %-ного раствора?
- Какой объем аммиака (н. у.) надо пропустить через 150 г 2,35 %-ного его раствора для получения раствора с молярной концентрацией 7,00 моль/л (плотность 0,948 г/мл)?
- Какой объем аммиака надо пропустить через 500 мл раствора аммиака с молярной концентрацией 1,10 моль/л (плотность 0,990 г/мл) для получения 20,0 %-ного раствора?
- Через 250 г 5,75%-ного раствора аммиака пропустили 10,5 л аммиака (20°C, 101 кПа), при этом получился раствор с плотностью 0,963 г/мл. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.
- \*Вычислите объемные доли газов в смеси хлороводорода и фтороводорода, при пропускании которой через воду образуется раствор с равными массовыми долями галогеноводородов.
- В какой массе воды следует растворить 20 г серного ангидрида для получения раствора с массовой долей серной кислоты 0,1?
- Сколько граммов медного купороса следует растворить в 500 г воды для получения 8%-ного раствора сульфата купрума (+2)?
- В каком объеме воды следует растворить 0,4 моль медного купороса для получения 12%-ного раствора сульфата купрума (+2)?
- Определите массовую долю сульфата феррума (+2) в растворе, полученном растворением 20 г железного купороса (гептагидрат сульфата феррума (+2)) в 200 г воды.
- Какую массу триоксида серы надо растворить в 300 г 45%-ного раствора серной кислоты для получения 80%-ного раствора?
- Найдите массу 75%-ного раствора серной кислоты, в котором 50 г серного ангидрида для получения 80%-ного раствора.

18. \* Определите массы серного ангидрида и 70%-ного водного раствора серной кислоты, необходимые для получения 1000 г 85%-ной кислоты.
19. Какую массу фосфорного ангидрида надо добавить к 500 г раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей растворенного вещества 60%, чтобы после нагревания получить 100%-ную кислоту?

### 3. Разбавление, концентрирование и смешивание растворов

**A** – задана молярная или эквивалентная концентрация веществ (молярность или нормальность растворов). Изменение концентрации в процессе разбавления растворов можно рассчитать по формуле:

$$\frac{V_{R1}}{V_{R2}} = \frac{c_2}{c_1}$$

**Пример 8.** Сколько воды надо добавить к 200 мл 1 н раствора КОН, чтобы получить 0,05 н раствор?

**Решение:**  $200/x = 0,05/1$ ,  $x = V_{R2} = 4000$  мл?

$$V_{(H_2O)} = V_{R2} - V_{R1}, \quad V_{(H_2O)} = 4000 - 200 = 3800 \text{ мл}$$

Для решения задач на смешивание растворов, у которых задана молярность или нормальность, воспользуемся схемой решения, представленной в табличной форме:

Раствор 1 ( $R_1$ )	Раствор после смешения	Раствор 2 ( $R_2$ )
$V_1$ $C_1$ $\rho_1$ $n_1 = V_1 \times C_1$	$V = \frac{V_1 \times \rho_1 + V_2 \times \rho_2}{\rho}$ $C = \frac{n_1 + n_2}{V}$	$V_2$ $C_2$ $\rho_2$ $n_2 = V_2 \times C_2$

Точное решение предполагает, что известна плотность раствора после смешения. Если предположить, что объем смеси равен сумме объемов первого и второго растворов (отсутствие явления контракции), то задачу можно упростить:  $C = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2}$

**Б. Квадрат Пирсона или «правило креста»** используется для растворов, концентрация которых выражена в массовых долях (массовых процентах).

Рассмотрим ось состава «растворитель – растворенное вещество»:

*	*	**	*	*	→ $\omega, \%$
0	$\omega_1$	Смесь, $\omega_x$	$\omega_2$	100	
H <sub>2</sub> O	Раствор 1		Раствор 2	Вещество	

В соответствии с правилом рычага:

$$\text{Масса раствора 1} / \text{Масса раствора 2} = (\omega_2 - \omega_x) / (\omega_x - \omega_1)$$



В графическом виде:

$$\begin{array}{ccc}
 \omega_1 & & \blacktriangleright \omega_2 - \omega_x \\
 \backslash & / & \\
 & \omega_x & \\
 / & \backslash & \\
 \omega_2 & & \blacktriangleright \omega_x - \omega_1
 \end{array}
 \quad = \frac{m(R1)}{m(R2)}$$

**Пример 9.** В каком массовом соотношении необходимо смешать два раствора поваренной соли с концентрациями 2 и 20% по массе для получения 15%-ного раствора? Сколько граммов каждого раствора надо взять для приготовления 300 г смеси?

**Решение:** Воспользуемся «правилом креста»:

$$\begin{array}{ccc}
 2 & & \blacktriangleright 20 - 15 \\
 \backslash & / & \\
 & 15 & \\
 / & \backslash & \\
 20 & & \blacktriangleright 15 - 2
 \end{array}
 \quad = \frac{5}{13}$$

Ответ: растворы надо смешать в массовом соотношении 5:13.

Пусть 2%-ного раствора X г, тогда масса 20%-ного раствора (300-X) г, согласно правилу креста :  $5/13 = X/(300 - X)$ .  $X = 83,3$  г

масса 20%-ного раствора –  $300 - 83,3 = 216,7$  г

**!!! Если в условии задачи фигурируют объемы растворов, то для их нахождения необходимо знать величину плотности и воспользоваться**

**формулой**  $\rho = \frac{m_R}{V_R}$

### **Задачи для самостоятельного решения**

20. Сколько воды надо прибавить А) к 200 г едкого натра, Б) к 200 мл 1 Н раствора едкого натра, чтобы получить 0,05Н раствор?
21. До какого объема следует разбавить водой 2,4 л 1,6 Н соляной кислоты для получения 0,25 Н раствора?
22. Сколько миллилитров 0,1 Н раствора ортофосфорной кислоты можно приготовить из 80 мл 0,75 Н раствора?
23. Сколько миллилитров 10%-ной соляной кислоты (плотность 1,049 г/мл) потребуется для приготовления 0,1 л 0,2 Н раствора?
24. Сколько миллилитров 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) следует добавить к 4 л 0,6 Н этой же кислоты для получения 1 Н раствора?

### **Задачи на смешение растворов, концентрации которых заданы разными способами**

Определенную трудность вызывают задачи, в которых приходится готовить раствор смешением растворов, концентрации которых заданы разными способами, например, известна молярность одного и массовая доля другого раствора и т. п. Разберем принципиальный подход к решению подобных задач.

**Пример 10.** Смешали 150 г 8,00%-ного раствора гидросульфата натрия ( $\rho = 1,06$  г/мл) и 150 мл раствора этой же соли с концентрацией 1,93 моль/л. Найдите молярность полученного раствора.

**Решение:** Предлагаем табличный способ решения задачи:

R1	R = R1 + R2	R2
$m_1 = 150$ г $\omega_1 = 8,00\%$ (0,08) $\rho_1 = 1,06$ г/мл	$n = ?$ $M(\text{NaHCO}_3) = 120$	$V_2 = 150$ мл $C_2 = 1,98$ моль/л
$V_1 = m_1/\rho =$ $150/1,06 = 141,5$ мл = 0,1415 л $C_1 = n_1/V(R_1)$ $C_1 = \omega \times \rho \times 1000/M =$ $0,08 \times 1,06 \times 1000/120 = 0,7$ моль/л $n_1 = 0,7 \times 0,1415 =$ 0,099 моль	$C = (n_1 + n_2)/(V_1 + V_2)$ $C = (0,099 + 0,297) /$ $(0,150 + 0,1415) =$ 1,34 моль/л  <b>Ответ:</b> <b>C = 1,34 моль/л</b>	$n_2 = 1,98 \times 0,15 =$ 0,297 моль

**Пример 11.** Какой объем раствора уксусной кислоты с концентрацией 1,98 моль/л ( $\rho = 1,05$  г/мл) был добавлен к 10,0 мл 40,2%-ного раствора ( $\rho = 1,05$  г/мл), если при этом получен раствор с  $\omega = 27,2\%$  ( $\rho = 1,035$  г/мл)?

**Решение:**

R1	R = R1 + R2	R2
$C_1 = 1,98$ моль/л $\rho_1 = 1,015$ г/мл $V_1 = ?$	$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$ г/моль $\omega = 27,2\%$ (0,272) $\rho = 1,035$	$V_2 = 10,0$ мл $\omega_2 = 40,2\%$ (0,402) $\rho_2 = 1,05$ г/моль
$\omega_1 = ?$ $\omega_1 = C \times M / \rho \times 1000 =$ $1,98 \times 60 / 1,015 \times 1000 =$ 0,1170		

Для нахождения массы первого раствора воспользуемся «правилом креста»:

$$\begin{array}{ccc}
 0,1170 & & 0,130 \\
 \backslash & & / \\
 & 0,272 & \text{-----} = X/10,5 \quad X = 8,81 \text{ г} \rightarrow V_1 = 8,81/1,015 = 8,68 \text{ мл} \\
 / & & \backslash \\
 0,4020 & & 0,155
 \end{array}$$

### Задачи для самостоятельного решения

25. Смешали 2,3 кг 12% - ного раствора нитрата калия и 230 л раствора с концентрацией кислоты 2,24 моль/л ( $\rho = 1,133$  г/мл). Найдите массовую долю кислоты в полученном растворе.

26. Какая масса 4,00%-ной ортофосфорной кислоты ( $\rho = 1,02$  г/мл) была добавлена к 50,0 г раствора с молярностью 3,00 моль/л ( $\rho = 1,15$  г/мл), если получили раствор с концентрацией 1,00 моль/л?
27. В каком соотношении по объему смешали 4,50 %-ный раствор едкого натра ( $\rho = 1,047$  г/мл) и раствор с молярностью  $C = 6,15$  моль/л ( $\rho = 1,22$  г/мл), если получили раствор с массовой долей растворенного вещества 0,10?
28. В каком соотношении по объему смешали 24,50 %-ный раствор едкого натра ( $\rho = 1,05$  г/мл) и раствор с молярностью  $C = 6,00$  моль/л ( $\rho = 1,21$  г/мл), если получили раствор с молярностью  $C = 3,50$  моль/л?

#### 4. Практическое использование «правила креста»

##### 1) Работа с кристаллогидратами

Кристаллогидрат представляем гипотетическим «твердым раствором» вещества в собственной кристаллизационной воде:



Массовую долю соли в кристаллогидрате можно рассчитать по формуле:

$$\omega_{\text{А}}(\text{КГ}) = \text{М}(\text{А}) / \text{М}(\text{КГ})$$

Решение с помощью «правила креста» в общем виде:

$\omega = 0$  (вода) или

$\omega$ (исходного раствора)

$$\begin{array}{c} \backslash \quad \quad / \\ \omega(\text{смеси}) \quad \quad \quad \omega_{\text{А}}(\text{КГ}) - \omega(\text{смеси}) \\ / \quad \quad \backslash \quad \quad \quad \omega(\text{смеси}) - \omega(\text{исх.}) \end{array} = \frac{m(\text{R}_{\text{исх.}})}{m(\text{КГ})}$$

$\omega$ (соли в кристаллогидрате)

**Пример 12.** Как приготовить 500 г раствора сульфата купрума (+2) с массовой долей соли 0,05, имея в распоряжении медный купорос и воду? (См. пример №7)

**Решение:** Рассчитаем  $\omega(\text{CuSO}_4)$  в составе кристаллогидрата:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = 160/250 = 0,64$$

Согласно «правилу креста»:

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \quad 0 \quad \quad \quad 0,53 \\ \quad \quad \backslash \quad \quad / \\ \quad \quad \quad 0,05 \quad \quad \quad \frac{500 - x}{x} \\ \quad \quad / \quad \quad \backslash \\ \text{КГ} \quad 0,64 \quad \quad \quad 0,05 \end{array} \rightarrow x = 39 \text{ г}$$

**Пример 13.** Определите массу раствора хлорида магния с массовой долей соли 0,1 и массу кристаллогидрата /гексагидрат хлорида магния/, которые следует взять для приготовления раствора с массовой долей соли 0,15 массой 500 г.

**Решение:**  $\text{M}(\text{MgCl}_2) = 95$  г/моль,  $\text{M}(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 203$  г/моль

$$\omega(\text{MgCl}_2) = 95/203 = 0,4680$$

$$\begin{array}{c} \text{КГ} \quad 0,468 \quad \quad \quad 0,0500 \\ \quad \quad \backslash \quad \quad / \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad x \end{array}$$







47. Растворимость бромида калия:  $S_{20} = 65 \text{ г} / 100\text{г H}_2\text{O}$ ,  $S_{80} = 95\text{г} / 100\text{г H}_2\text{O}$ . Найдите массу раствора, насыщенного при высокой температуре, из которого при охлаждении выпало 150 г соли.
48. Для иодида лития  $S_{30} = 171 \text{ г} / 100\text{г H}_2\text{O}$ ,  $S_0 = 151\text{г} / 100\text{г H}_2\text{O}$ . Найдите массу кристаллогидрата (тригидрата иодида лития), выпавшего из 150 г насыщенного при  $30^\circ\text{C}$  раствора после охлаждения.
49. При охлаждении насыщенного при  $70^\circ\text{C}$  раствора сульфата купрума (+2) выделилось 150,0 г кристаллов медного купороса. Определите массу раствора, который был взят для перекристаллизации, если при  $70^\circ\text{C}$  в 100 г воды растворяется 31,4 г безводной соли, а при  $0^\circ\text{C}$  – 12,9 г.
50. Определите массу кристаллогидрата – шестиводного сульфата магния, который выпал при охлаждении 1642 г раствора, насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  и охлажденного до  $20^\circ\text{C}$ .  $S_{20} = 44,5 \text{ г} / 100\text{г H}_2\text{O}$ ,  $S_{80} = 64,2\text{г} / 100\text{г H}_2\text{O}$ .
- 51.\* Массовые доли моно- и пентагидратов марганца в их смеси равны между собой. Какая масса этой смеси может раствориться в 8 моль воды?  $S = 65 \text{ г} / 100\text{г H}_2\text{O}$ .
- 52.\* Через раствор соды, содержащий 1000 мл воды и 132 г безводной соли пропустили избыток углекислого газа. Рассчитайте массу соли, выпавшей в осадок, если ее растворимость при температуре опыта  $S = 8 \text{ г} / 100\text{г H}_2\text{O}$ .
- 53.\*\* 250 г насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора хлорида кальция охладили до  $0^\circ\text{C}$ . Выпал осадок кристаллогидрата – гексагидрат хлорида кальция. Определите его массу и массовую долю соли в растворе после отделения осадка, если известно, что  $S_0 = 37,3 \text{ г} / 100\text{г H}_2\text{O}$  для кристаллогидрата и  $S_{20} = 74,5\text{г} / 100\text{г H}_2\text{O}$  для безводной соли.

### *Контролируемые задания*

#### **1. Задания для самостоятельной работы**

##### **Вариант 1.**

1. Можно ли приготовить молярный раствор любого вещества?
2. Корректно ли сопоставлять такие свойства веществ, как растворимость и способность к электролитической диссоциации?
3. Покажите, что молярная концентрация эквивалентов многоосновных кислот или многокислотных оснований (нормальность) больше их молярной концентрации.

##### **Вариант 2.**

1. Включают ли понятия о разбавленных и концентрированных растворах строгую количественную характеристику?
2. Как связаны между собой понятия о насыщенном растворе и растворимости вещества? Можно ли приготовить раствор, который является одновременно: а) насыщенным и разбавленным, б) ненасыщенным и концентрированным?
3. Покажите, что если  $C_f(\text{Осн.})$  и  $C_f(\text{Кисл.})$  – молярные концентрации эквивалентов основания и кислоты, а  $V(\text{Осн.})$  и  $V(\text{Кисл.})$  – объемы их растворов в момент нейтрализации, то из закона эквивалентных отношений следует, что

$$C_f(\text{Осн.}) \times V(\text{Осн.}) = C_f(\text{Кисл.}) \times V(\text{Кисл.})$$

##### **Вариант 3.**

1. В двух стаканах имеются ненасыщенный и насыщенный растворы некоторой соли. Укажите способы приготовления каждого из этих растворов и взаимного превращения одного раствора в другой.
2. Растворение – один из частных случаев равновесного процесса. Какие процессы «уравновешиваются» при этом?
3. Растворимость веществ в воде  $S$  выражается в граммах вещества, растворенного в 100 г воды при достижении равновесия «раствор – осадок кристаллов соли». Выведите зависимость между растворимостью  $S$  и массовой долей растворенного вещества  $\omega$ .

#### Вариант 4.

1. Известно, что растворимость твердого вещества определяется мерой «враждебности» вещества по отношению к растворителю: чем больше «враждебность», тем меньше растворимость. Как вы можете объяснить этот факт?
2. В штативе стоят 3 одинаковые пробирки с растворами сульфата натрия: пересыщенным, насыщенным, ненасыщенным. Предложите способы идентификации каждого раствора.
3. Смешали два раствора массой  $m_1$  с  $\omega_1$  и массой  $m_2$  с  $\omega_2$ . Получили раствор с  $\omega_3$ . Как относятся между собой массы исходных растворов?

#### 2. Проверочное задание: «Количественные соотношения компонентов в растворах»

1. Как известно, для выражения концентрации растворенного вещества используются величины: а) массовой доли растворенного вещества, б) молярности, в) моляльности, г) нормальности раствора.

- Как обозначаются эти величины?
- Какова их размерность?
- Каковы математические формулы, позволяющие рассчитать эти величины?

2. Как математически связаны между собой:

- Масса и количество вещества,
- Объем и масса раствора,
- Молярная масса эквивалента вещества и его молярная масса,
- Растворимость и массовая доля растворенного вещества?

3. Выведите математические зависимости, связывающие между собой:

- Молярность раствора и массовую долю растворенного вещества,
- Нормальность раствора и массовую долю растворенного вещества,
- Молярность и нормальность.

#### 3. Корректирующее тестирование

№	Содержание задания	Варианты ответа		
		а	б	в
1	Найдите	$C$	$\omega$	$C_m$



	соответствие: «способ выражения концентрации раствора условное обозначение»: а) массовая доля растворенного вещества; б) моляльность; в) молярная концентрация (молярность).			
2	Найдите соответствие: «способ выражения концентрации раствора математическая формула»: а) массовая доля растворенного вещества; б) моляльность; в) молярная концентрация (молярность).	$n(\text{в-ва})/1 \text{ кгН}_2\text{О}$	$m(\text{в-ва})/m(\text{р-ра})$	$n(\text{в-ва})/V(\text{р-ра})$
3	Как связаны между собой молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента вещества?	$C_f = C \times f$	$C_f = C/f$	$C = C \times z$
4	Как связаны между собой растворимость и массовая доля растворенного вещества?	$S = \frac{\omega}{\omega + 100}$	$\omega = \frac{S}{S + 100}$	$\omega = \frac{S}{100}$
5	Можно ли приготовить 1 М раствор <b>любого</b> вещества?	Можно. Для этого массу 1 моль заданного вещества	Нельзя, так как вещество может быть малорастворимы	Нельзя, так как вещество может химически взаимодействовать

		необходимо растворить в воде в колбе объемом 1 л.	м.	ь с водой.
6	Растворение солей в воде – один из частных случаев равновесного процесса. Какие процессы «уравновешиваются» при этом?	Растворение и гидратация.	Растворение и кристаллизация.	Растворение и диссоциации.
7	Какие из предложенных утверждений верны? Растворение как равновесный процесс определяется следующими факторами:	Склонностью к достижению состояния с минимальной энергией	Склонностью к максимальной упорядоченности системы	Склонностью к максимальной неупорядоченности системы
8	Энтропия – мера беспорядка в системе. Как меняется энтропия в процессе: а) диссоциации соли при растворении в воде; б) гидратации ионов в водной среде?	Увеличивается.	Уменьшается.	Остается без изменения.
9	С какими физико-химическими характеристиками связана полярность растворителя?	Диэлектрической проницаемостью среды, $\epsilon$	Дипольным моментом, $\mu$	Показателем преломления среды, $n_D$
10	Каким значениям энергии Гиббса отвечает процесс получения растворов: а) ненасыщенных; б) насыщенных;	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$	$\Delta G < 0$

	в) пересыщенных.			
1 1	В штативе стоят три одинаковые пробирки с растворами сульфата натрия: пересыщенным, насыщенным и ненасыщенным. Как, не прикасаясь к пробиркам, идентифицировать каждый раствор?	Встряхнуть пробирки в штативе.	Поместить штатив с пробирками в холодильник.	Бросить в пробирки кристаллы сульфата натрия.
1 2	В каких случаях можно применять «правило креста» при решении задач на смешение растворов?	Если концентрации веществ выражены в моль/л.	Если концентрации веществ выражены в массовых долях.	Если заданы молярности растворов.
1 3	В каком массовом соотношении надо смешать 10 и 50%-ные растворы, чтобы получить 30%-ный раствор?	1/1	2/1	1/2
1 4	Даны 1 М и 1 Н растворы КОН. В каком из растворов находится больше ионов?	В 1 М	В 1 Н	Одинаково
1 5	Даны 1 М растворы HCl и KCl (плотность обоих растворов принять одинаковой). В каком из растворов массовая доля растворенного вещества больше?	В HCl	В KCl	Одинаково

#### **4. Универсальное задание для самостоятельной работы обязательного минимального уровня**

Дана безводная растворимая соль и ее кристаллогидрат. (Задается индивидуально)

1. Как приготовить из безводной соли раствор:

- А) массой 300 г с массовой долей растворенного вещества 10%;  
 Б) объемом 500 мл с молярностью 0,1 моль/л;  
 В) объемом 250 мл с нормальностью 0,05 моль/л;  
 Г) массой 100 г и молярностью 0,2 моль/кг ?
2. Аналогичное задание, но взят кристаллогидрат заданной соли.
3. Дан водный раствор соли: массовая доля растворенного вещества 10%, плотность  $\rho = 1,08$  г/мл. Рассчитать: а) молярность, б) нормальность, в) молярность этого раствора.
4. Смешали 100 г 10% - ного раствора ( $\rho = 1,08$  г/мл) и 100 мл 0,1 М раствора. Рассчитайте молярность полученного раствора.
5. Сколько миллилитров 10% -ного раствора ( $\rho = 1,08$  г/мл) надо взять для того, чтобы приготовить 250 мл 0,05 М раствора?

### 5. Карточки индивидуальных заданий

Вариант № 1	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько граммов КОН необходимо для приготовления 4 л 12% -го водного раствора? Плотность раствора 1,37 г/мл.	А) Рассчитайте молярность полученного раствора. Б) Какова молярность приготовленного раствора? В) Как изменится массовая доля растворенного вещества, если к нему добавить 400 г КОН?

Вариант № 2	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько граммов медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) потребуется для приготовления 2 кг 14%-го раствора? Плотность раствора 1,14 г/мл	А) Каковы молярность и нормальность полученного раствора? Б) Как изменится массовая доля растворенного вещества, если к исходному раствору добавить 400 г кристаллов медного купороса?

Вариант № 3	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько граммов воды необходимо прибавить к 100 мл 20%-го раствора HCl (плотность равна 1,10 г/мл), чтобы получить 5%-ный раствор?	А) Какова молярность разбавленного раствора? Б) Сколько миллилитров едкого натра с молярностью 0,5 моль/л потребуется для полной нейтрализации 10 мл разбавленной кислоты?

В а	Основная задача	Вспомогательное задание
-----	-----------------	-------------------------

	Сколько граммов КОН нужно взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора? ( Плотность раствора принять равной плотности воды)	А) Чему равна массовая доля растворенного вещества в полученном растворе? Б) Какой станет молярность раствора, если к 100 мл исходного раствора прибавить 0,5 моль КОН? (Плотность раствора принять равной 1,12 г/мл)
--	---	---

Вариант № 5	Основная задача	Вспомогательное задание
	В 2 л раствора содержится 49 г серной кислоты. Вычислите молярную концентрацию кислоты. ( Плотность раствора принять равной плотности воды)	А) Чему равна нормальность приготовленного раствора? Б) Рассчитайте массовую долю кислоты в растворе. В) Какой станет массовая доля кислоты, если к 100 г раствора прибавить 50 г 20%-го раствора кислоты?

Вариант № 6	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько миллилитров 96%-ной серной кислоты (плотность равна 1,84 г/мл) необходимо взять для приготовления 1 л 0,5 М раствора?	А) Как изменится решение задачи, если потребуется приготовить 0,5 Н раствор? Б) Какова массовая доля кислоты в 0,5 М растворе?

Вариант № 7	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько граммов 3%-го раствора сульфата магния можно приготовить из 100 г семиводного кристаллогидрата этой соли?	А) Чему равны молярность и нормальность приготовленного раствора? ( Плотность раствора принять равной плотности воды). Б) Как изменится концентрация раствора, если к нему добавить 100 г безводной соли?

Вариант № 8	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько миллилитров 70%-ной серной кислоты (плотность равна 1,622 г/мл) надо взять для приготовления 250 мл 2 М раствора?	А) Чему равна нормальность полученного раствора? Б) Сколько миллилитров 0,5 Н КОН потребуется для полной нейтрализации 20 мл приготовленного раствора кислоты?

В а	Основная задача	Вспомогательное задание
-----	-----------------	-------------------------

	Сколько граммов NaOH необходимо взять для приготовления 125 мл 0,15 М раствора?	А) Какова массовая доля щелочи в полученном растворе? ( Плотность раствора принять равной плотности воды). Б) Как изменится массовая доля щелочи, если к 50 г приготовленного раствора добавить 150 г 15%-го раствора NaOH?
--	---	--

Вариант № 10	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько литров 2,5 %-го раствора NaOH (плотность равна 1,03 г/мл) можно приготовить из 80 мл 35 %-го раствора (плотность равна 1,38 г/мл)?	А) Рассчитайте молярность и моляльность полученного раствора щелочи. Б) Сколько миллилитров 0,1 М соляной кислоты пойдет на полную нейтрализацию 20 мл приготовленного раствора?

Вариант № 11	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько миллилитров воды необходимо прибавить к 200 мл 20 %-го раствора NaCl (плотность равна 1,152 г/мл), чтобы получить 4,5 %-ный раствор?	Как измениться решение задачи, если вместо воды необходимо прибавить 2 %-ный раствор хлорида натрия (плотность равна 1,045 г/мл)

Вариант № 12	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько миллилитров 49 %-го раствора ортофосфорной кислоты (плотность равна 1,33 г/мл) потребуется для приготовления 2 л 0,1 М раствора?	А) Как изменится решение задачи, если потребуется приготовить 2 л 0,1 Н раствора кислоты? Б) Вычислите процентное (по массе) содержание кислоты в полученном растворе (плотность раствора принять равной 1,05 г/мл).

Вариант № 13	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько миллилитров 20 %-го раствора HCl (плотность равна 1,10 г/мл) следует добавить к 4 л 0,6 М раствора HCl для получения 1 М раствора?	Сколько миллилитров 0,2 М раствора едкого натра потребуется для полной нейтрализации 10 мл полученного раствора?

Вариант № 14	Основная задача	Вспомогательное задание
	Смешаны 800 мл 3 Н раствора KOH и 1,2 л 12 %-го раствора KOH (плотность раствора 1,10 г/мл). Вычислите нормальную	Сколько миллилитров соляной кислоты потребуется для полной нейтрализации 10 мл полученного раствора?

	концентрацию полученного раствора.	
--	------------------------------------	--

Вариант № 15	Основная задача	Вспомогательное задание
	Сколько граммов железного купороса ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) потребуется для приготовления 3 кг 12 %-го раствора?	А) Каковы молярность и нормальность полученного раствора? Плотность раствора 1,12 г/мл Б) Как изменится массовая доля растворенного вещества, если к исходному раствору добавить 800 г кристаллов железного купороса?

Вариант № 16	Основная задача	Вспомогательное задание
	Как приготовить 1 л 0,25 М раствора карбоната натрия, имея в распоряжении кристаллическую соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$ )?	А) Рассчитайте нормальность и молярность полученного раствора. (Плотность раствора равна 1,04 г/мл) Б) Чему равна массовая доля растворенного вещества в приготовленном растворе?

### Опорный конспект № 13. Тема «Окислительно – восстановительные реакции - ОВР»

**Окислительно-восстановительными** называются реакции, обусловленные перераспределением электронов между взаимодействующими химическими частицами, в результате которых изменяются степени окисления включенных в их состав атомов.

**Степень окисления элемента в соединении** – это:

А) условный заряд, приписываемый атому при допущении, что все связи построены по ионному типу;

Б) заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами, были бы смещены к более электроотрицательному атому.

!!! Значение степени окисления ставится над символом химического элемента.

**Правила определения степеней окисления:**

- 1) Сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна нулю (принцип электронейтральности).
- 2) Сумма степеней окисления элементов в ионе равна заряду иона.
- 3) Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю.
- 4) Степень окисления однозарядного иона равна заряду иона.

- 5) Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1 (кроме бора и кремния), с металлами, бором и кремнием - степень окисления водорода равна -1.
- 6) Кислород в оксидах, как правило, имеет степень окисления -2. В пероксидах его степень окисления равна -1 ( $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ), в соединении с фтором – (+2) -  $OF_2$ , в супероксидах – (-1/2), в озонидах – (-1/3).
- 7) Высшая (положительная) степень окисления элемента равна номеру группы периодической системы, в которой расположен элемент. Исключения: элементы 1-Б группы (Cu, Ag, Au) и VIII -Б группы (кроме осмия), кислород, фтор.
- 8) Низшая (отрицательная) степень окисления характерна для неметаллов и равна номеру группы периодической системы минус 8.

**К ОВР относятся реакции:**

- \*замещения,
- \*соединения,
- \*разложения.

**Различают следующие типы ОВР:**

- \*межмолекулярные – изменяются степени окисления атомов, находящихся в разных молекулах,
- \*внутримолекулярные – окислитель и восстановитель находятся в одном и том же веществе (чаще всего это реакции термического разложения),
- \*диспропорционирования (дисмутации) или самоокисления - самовосстановления - функции окислителя и восстановителя выполняют атомы одного и того же элемента в соединении.

**Упражнение №1.** Определите степени окисления элементов в соединениях:

ФОСФОРА:  $HPO_3$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_4P_2O_7$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $PH_3$ ,  $PH_4^+$ ,  $PO_3^-$ .

СЕРЫ:  $H_2S$ ,  $FeS$ ,  $FeS_2$ ,  $As_2S_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ag_2S$ ,  $H_2SO_5$ ,  $SO_2$ ,  $K_2SO_3$ .

АЗОТА:  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $N_2H_4$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_5NH_2$ ,  $NO_2NO_3$ .

КИСЛОРОДА:  $K_2O$ ,  $KO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $OF_2$ .

УГЛЕРОДА:  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COCH_3$ ,  $HCO_3^{2-}$ ,  $H_2CO_3$ ,  $CH_2O$ .

МАРГАНЦА:  $MnSO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $K_2MnO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $MnO_4^-$ .

ХРОМА:  $Cr_2O_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $Na_2CrO_2$ ,  $Na_3[Cr(OH)_6]$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ .

**Упражнение №2.** Какие из перечисленных явлений представляют собой окислительно- восстановительный процесс?

№	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
1	Почернение серебряных предметов	Образование озона в воздухе при грозе	Перевод негашеной извести в гашеную
2	Ржавление железа во влажном воздухе	Синтез аммиака	Электролиз расплава поваренной соли
3	Сгорание бензина в	Горение древесины	Поглощение влаги



	двигателе		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
4	Выделение газа при прокаливании мела	Скисание молока	Разогревание раствора при разбавлении серной кислоты
5	Выделение газа при растворении цинка в соляной кислоте	Улетучивание газообразных продуктов при прокаливании нашатыря	Горение свечи

**Любая ОВР** – двусторонний процесс, состоящий из полуреакций окисления и восстановления.

Восстановитель ( $-e^-$ ) → степень окисления увеличивается.

(«Отдал электрон, Обзавелся кислородом, Окислился...»)

Окислитель ( $+e^-$ ) → степень окисления уменьшается.

(Взял, Восстановился...)

// Восстановитель – это тот,

Кто электроны отдает,

Сам отдает грабителю –

Злодею-окислителю//.

При составлении уравнений ОВР необходимо соблюдение двух важнейших правил:

- 1. Правило электронного баланса:** Число электронов, отданных в окислительной полуреакции, должно быть равно числу электронов, принимаемых в полуреакции восстановления.
- 2. Правило постоянства суммы зарядов:** Сумма всех зарядов в левой части уравнения равна сумме всех зарядов в правой части уравнения.

В настоящее время чаще всего используется 2 метода нахождения стехиометрических коэффициентов:

- 1. Метод электронного баланса.** Используется для описания гетерогенных процессов.
- 2. Метод полуреакций или ионно - электронный метод.** Используется для описания реакций, протекающих в водных растворах, где совмещаются процессы переноса электронов и ионный обмен.

Второй метод имеет ряд неоспоримых достоинств:

\* Нет необходимости определять степени окисления атомов отдельных элементов, что особенно существенно в случае реакций, протекающих с участием органических веществ.

\* Продукты реакции легко определяются в процессе уравнивания.

\* Формулы воды, кислоты или щелочи указывают среду и даны для правильного определения продуктов реакции. В процессе уравнивания они могут переходить из одной части уравнения в другую и даже исчезать.

**Следует отметить**, что для успешного протекания ОВР часто приходится регулировать pH среды. В этом случае в окислительно - восстановительные пары реагирующих веществ вводят вспомогательные вещества, создающие необходимую среду: для  $\text{pH} < 7$  – серную кислоту, для  $\text{pH} > 7$  - гидроксиды натрия или калия.

В водных растворах в окислительно – восстановительных процессах активное участие принимают ионы воды:  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$

**Запомните следующие правила:**

**\*Восстановление:** На один атом кислорода, уходящего из частицы окислителя, в кислой среде затрачивается два иона  $\text{H}^+$  и образуется одна молекула воды; в нейтральной и щелочной среде затрачивается одна молекула воды и образуется два иона  $\text{OH}^-$ .

**\*Окисление:** На один атом кислорода, присоединяющегося к частице восстановителя, затрачивается в кислой и нейтральной среде одна молекула воды и образуется два иона  $\text{H}^+$ ; в щелочной среде затрачивается два иона  $\text{OH}^-$  и образуется одна молекула воды.

Например:

Таблица 1.

pH	Восстановление	Окисление
$< 7$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
$= 7$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
$> 7$	$\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

**Упражнение №3.** Составьте уравнения полуреакций окисления или восстановления с учетом кислотности среды:

Таблица 2.

№	Кислая среда $\text{pH} < 7$	Нейтральная $\text{pH} = 7$	Щелочная $\text{pH} > 7$
1	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	$\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
2	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$	$\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_2^-$
3	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$

**Упражнение №4.** Составьте уравнения полуреакций восстановления нитрат-иона ( $\text{NO}_3^-$ ) в кислой среде до: а)  $\text{NO}_2$ , б)  $\text{NO}$ , в)  $\text{N}_2\text{O}$ , г)  $\text{NH}_4^+$ .

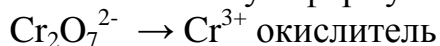
**Упражнение №5.** Даны схемы переходов:

- 1)  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}$ , 2)  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , 3)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_3$ , 4)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$ ,
- 5)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$

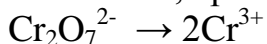
Какому процессу соответствует каждый переход: а) окислительному, б) восстановительному, в) обменному?

**Алгоритм подбора коэффициентов в уравнениях реакций методом электронно-ионного баланса рассмотрим на примере следующего уравнения химической реакции:  $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$**

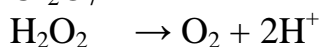
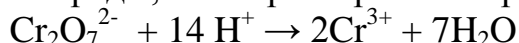
1. Записать схемы двух неполных полуреакций: перехода окислителя в его восстановленную форму и восстановителя в его окисленную форму:



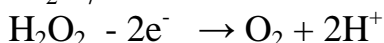
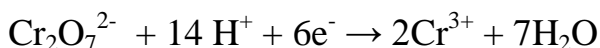
2. Подвести материальный баланс. Для этого уравнивать число атомов всех элементов, кроме кислорода и водорода:



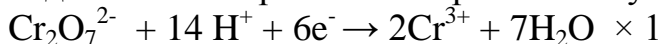
После этого числа атомов кислорода и водорода уравнивать в зависимости от среды, в которой протекает реакция.



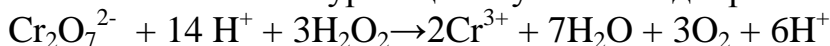
3. Подвести баланс зарядов. Суммарный заряд слева и справа уравнивается прибавлением или вычитанием электронов в левой части схем.



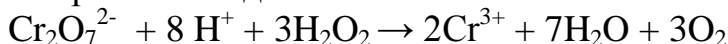
4. К схемам полуреакций подобрать коэффициенты так, чтобы число отданных электронов было равно числу принятых.



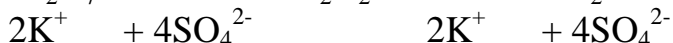
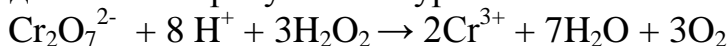
5. Сложить схемы полуреакций с учетом подобранных коэффициентов:



6. Сократить «подобные» члены:



7. К каждому иону подобрать противоионы в нужном количестве с учетом исходных веществ. Точно такие же ионы и в таком же количестве добавить в правую часть уравнения:



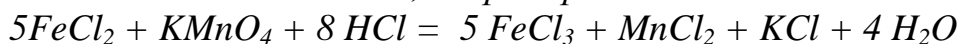
8. Записать формулы веществ в молекулярной форме. В правой части уравнения прежде всего соединяются ионы, дающие малорастворимые или малодиссоциирующие вещества. Остальные ионы комбинируются произвольно



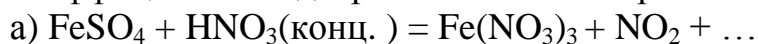
**Упражнение №6.** Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций между перманганатом калия и сульфитом калия в кислой,

нейтральной и щелочной средах, используя приведенные в таблице 1 полуреакции окисления и восстановления.

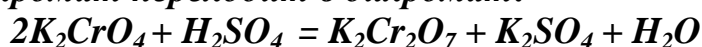
**Переходные металлы в низшей степени окисления** (ионы  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и др.), взаимодействуя с окислителями, способны повышать свою степень окисления, например:



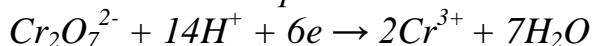
**Упражнение №7.** Допишите схемы аналогичных реакций; стехиометрические коэффициенты подберите ионно-электронным методом.



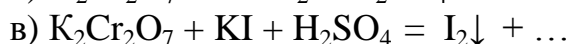
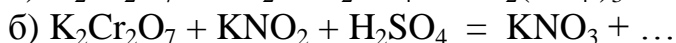
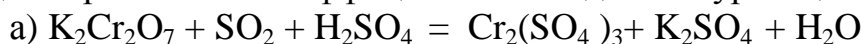
**В кислой среде хромат переходит в дихромат:**



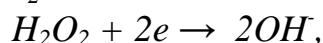
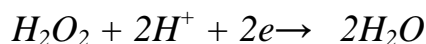
Далее происходит восстановление дихромат-иона до  $\text{Cr}^{3+}$ :



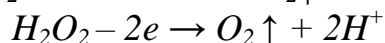
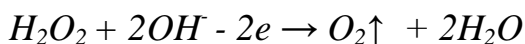
**Упражнение №8.** Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и расставьте коэффициенты методом полуреакций.



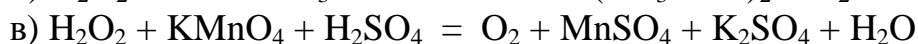
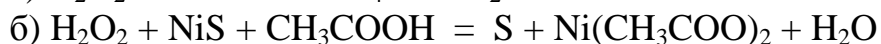
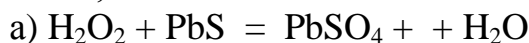
**В окислительно-восстановительных реакциях пероксид водорода может быть как окислителем:**



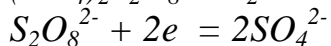
так и восстановителем:



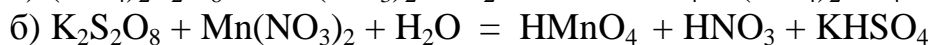
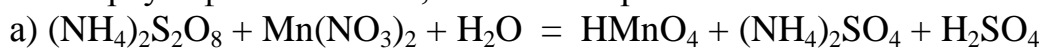
**Упражнение №9.** Подберите методом электронно-ионных полуреакций стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих с участием пероксида водорода. Укажите, в каких из них пероксид водорода окислитель, а в каких восстановитель?



**Очень сильным окислителем является персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .** При составлении уравнений можно считать, что персульфат разлагается, выделяя атомарный кислород, играющий роль окислителя:



**Упражнение № 10.** Методом полуреакций расставьте коэффициенты в следующих уравнениях окислительно-восстановительного процесса с участием персульфата аммония, калия и натрия:

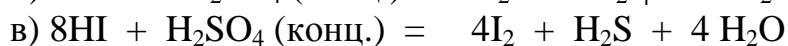
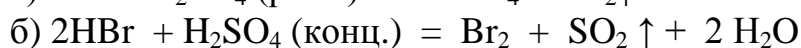
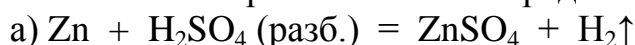


**Эквивалентным числом окислителя (восстановителя) Z** называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

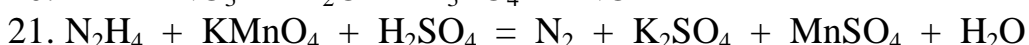
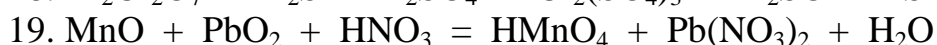
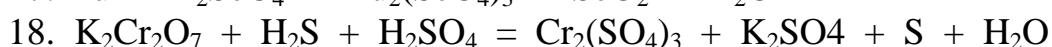
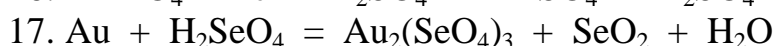
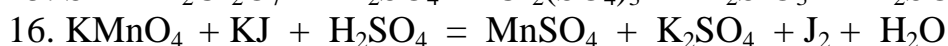
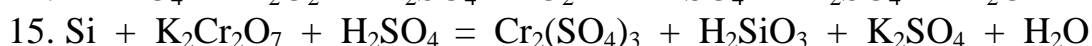
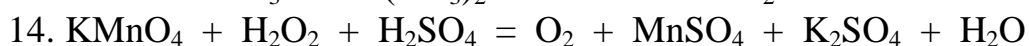
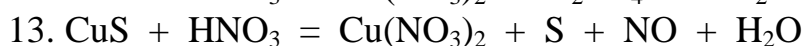
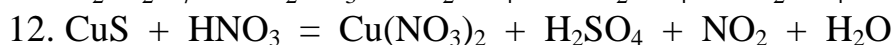
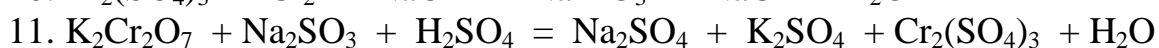
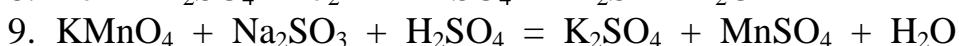
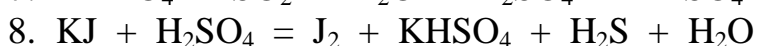
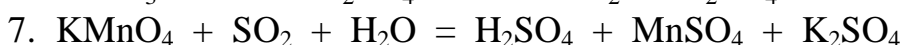
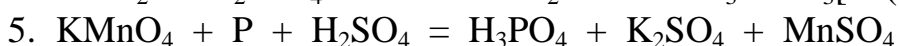
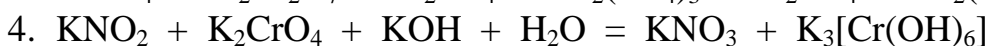
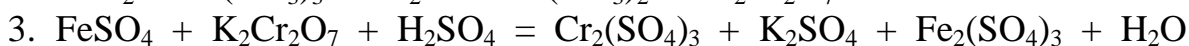
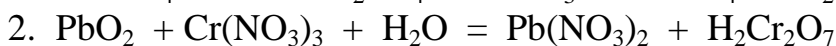
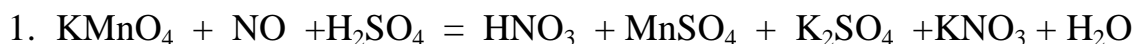
**Молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя) равна молярной массе, деленной на эквивалентное число:**

$$M_z(X) = M(X) / Z, \text{ г/моль}$$

**Упражнение № 11.** Вычислите эквивалентное число и молярную массу эквивалента серной кислоты в предлагаемых реакциях:



**Упражнение № 12.** Предложены схемы окислительно-восстановительных реакций. Методом ионно-электронного баланса расставьте стехиометрические коэффициенты, рассчитайте эквивалентное число и молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя:



24.  $\text{NaAsO}_2 + \text{J}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaJ} + \text{H}_2\text{O}$
25.  $\text{NaBiO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HMnO}_4 + \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
26.  $\text{Na}_2\text{FeO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HMnO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
27.  $\text{Zn} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
28.  $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
29.  $\text{KJO}_3 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
30.  $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

**Константа равновесия ОВР** помогает судить не только о направлении, но и о глубине протекания процесса. Для любых ОВР константа равновесия может быть вычислена, если известны окислительно - восстановительные потенциалы полуреакций окисления и восстановления:

$$\lg K = \frac{(E^0_{ox} - E^0_{red}) \times n}{0,059}, \text{ где}$$

$K$  – константа равновесия окислительно - восстановительной реакции,  
 $E^0(ox)$  и  $E^0(red)$  – нормальные потенциалы окислителя и восстановителя,  
 $n$  - количество ионов, принимающих участие в полуреакциях окисления или восстановления (эквивалентное число).

Зная константу равновесия, можно рассчитать полноту протекания реакции, не прибегая к эксперименту. Допустим, необходимо рассчитать глубину протекания реакции:  $\text{Sn} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Найдем в справочнике значения стандартных потенциалов полуреакций:

$$E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,126 \text{ В}; E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0,136 \text{ В}$$

$$\lg K = \frac{[-0,126 - (-0,136)] \cdot 2}{0,059} = 0,339$$

$$K = [\text{Sn}^{2+}] / [\text{Pb}^{2+}] = 10^{0,339} = 2,2$$

Это означает, что равновесие в рассматриваемой системе наступит тогда, когда концентрация ионов свинца в растворе будет в 2,2 раза меньше концентрации ионов олова. То есть на 1 моль ионов свинца должно приходиться 2,2 моль ионов олова. Следовательно, реакция протекает обратимо.

$$\omega(\text{Sn}^{2+}) = \frac{2,2 \times 100}{(2,2 + 1)} \approx 69\%$$

**Упражнение № 13.** Вычислите константу равновесия для реакции:



если стандартные потенциалы полуреакций равны:

$$E^0(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+) / (\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = 1,52 \text{ В}; E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ В}.$$

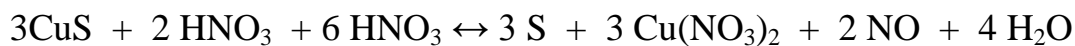
**На величину константы равновесия большое влияние оказывает среда реакции.** Существует правило для создания реакционной среды, необходимой для оптимального течения процесса:

**Если в результате ОВР накапливаются катионы водорода, то создают щелочную среду, а если анионы гидроксила – кислотную.**

**Упражнение №14.** В какую сторону сместится равновесие при увеличении рН раствора:

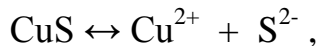


**Константа равновесия позволяет предсказать возможность растворения вещества.** Рассмотрим, возможно ли растворение сульфида меди в азотной кислоте?



$$E^0_1(\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ / \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}) = 0,96 \text{ В}$$

Вычислим окислительно-восстановительный потенциал реакции ( $E^0_2$ )



$$E^0_2 = E^0(\text{S}^{2-}/\text{S}) + 0,059/2 \lg 1/[\text{S}^{2-}], \text{ где } E^0(\text{S}^{2-}/\text{S}) = -0,51 \text{ В}$$

При  $[\text{Cu}^{2+}] = 1$  моль/л, концентрацию  $[\text{S}^{2-}]$  над осадком сульфида меди можно вычислить из величины произведения растворимости.  $\text{PP}(\text{CuS}) = 3,2 \cdot 10^{-38}$ , следовательно,  $[\text{S}^{2-}] = \text{PP}(\text{CuS}) / [\text{Cu}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-38}$ , тогда

$$E^0_2 = -0,51 + 0,059/2 \lg 1 / 3,2 \cdot 10^{-38} = +0,63 \text{ В}$$

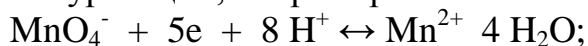
Число ионов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции равно 6, следовательно,

$\text{Lg } K = (0,96 - 0,63)6 / 0,059 = 33$  и  $K = 33$ , то есть CuS хорошо растворим в азотной кислоте.

**Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от рН среды можно рассчитать по формуле Нернста с учетом концентрации ионов водорода:**

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]},$$

Где m- коэффициент при концентрации ионов водорода в уравнении полуреакции, например:



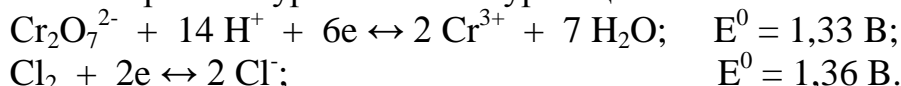
$$E = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

**Изменяя концентрацию ионов водорода, можно корректировать (уменьшать или увеличивать) окислительно-восстановительный потенциал. Это дает возможность целенаправленно и селективно использовать тот или иной окислитель.**

**Упражнение №15.** Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ , если раствор содержит 0,001 моль/л ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,05 моль/л ионов  $\text{SO}_3^{2-}$ , 2,9 моль/л ионов водорода, а стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$  равен 0,20 В.

**Равновесие большинства окислительно-восстановительных реакций можно смещать путем изменения рН среды. Особенно это касается**

реакций, у которых разница потенциалов окислителя и восстановителя невелика. Рассмотрим, например, возможно ли взаимодействие хлорид-иона с дихромат-ионом в кислой среде? Для этого составим ионно-электронные уравнения полуреакций:



Так как потенциал второй полуреакции выше, чем первой, в стандартных условиях в прямом направлении реакция не идет. Однако, если к одномолярному раствору дихромата калия добавить более концентрированный, чем 1 М, раствор соляной кислоты, начинается реакция выделения хлора:

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2 \text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

При концентрациях дихромат-иона 1 моль/л, а концентрации соляной кислоты 3 моль/л получим следующее значение потенциала:

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{3^{14}}{1} = 1,39 \text{ В}.$$

Таким образом, увеличив концентрацию водородных ионов, удалось осуществить реакцию в нужном направлении.

Найдите, какова концентрация ионов водорода в системе



если окислительно-восстановительный потенциал равен 1,33, а концентрации дихромат и хром (3)-ионов равны, соответственно, 1 и  $10^{-6}$  моль/л?

### *Проверочные задания*

#### *1. Групповая самостоятельная работа*

1. Даны элементарные ионы:  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Какие из них способны проявлять: а) только функцию окислителя; б) только функцию восстановителя; в) двойственную функцию?

2. Даны соединения:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HI}$ .

Какие из них способны проявлять: а) только функцию окислителя; б) только функцию восстановителя; в) двойственную функцию?

3. Даны сложные ионы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{AlH}_4^-$ .

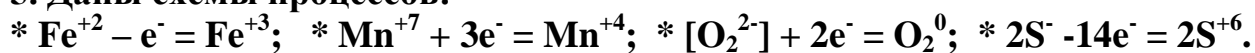
Какие из них способны проявлять: а) только функцию окислителя; б) только функцию восстановителя; в) двойственную функцию?

4. Даны соединения:  $\text{KClO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ .

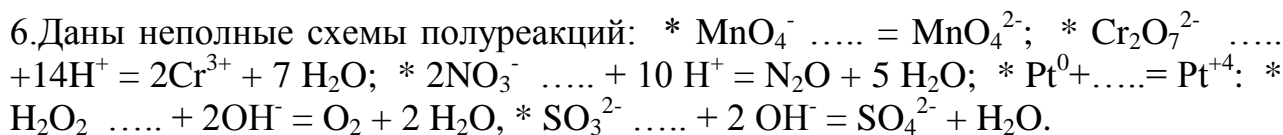
Какие из них способны к реакциям диспропорционирования?



### 5. Даны схемы процессов:



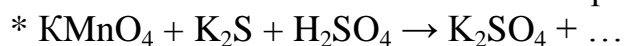
Какой процесс отображает схема: а) окисление, б) восстановление, в) ионный обмен, д) диссоциация?



Какой процесс, окисление или восстановление, отражает каждая схема? Укажите число отданных или принятых в каждой схеме электронов.

7. Даны схемы полуреакций. Определите тип процесса: окисление или восстановление. Допишите схемы реакций, если процесс протекает в кислой среде: \*  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$ ; \*  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ ; \*  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$ ; \*  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

8. Используя метод полуреакций, допишите правые части уравнений окислительно-восстановительных процессов:



### 3. Тестовые задания

1. Степень окисления атома в соединении – это...

А) Число его валентных электронов,

Б) Условный заряд при условии, что все связи ионные.

В) Число электронов, недостающее до завершения внешнего слоя.

Г) Число электронных пар, связывающих атом с соседними атомами.

2. Какой из данных элементарных ионов способен проявлять только функцию окислителя?

А)  $\text{H}^+$ , Б)  $\text{H}^-$ , В)  $\text{I}^-$ , Г)  $\text{Cu}^+$

3. Какой из данных элементарных ионов способен проявлять только функцию восстановителя?

А)  $\text{Ca}^{2+}$ , Б)  $\text{Fe}^{2+}$ , В)  $\text{H}^+$ , Г)  $\text{Au}^-$

4. Какой из данных сложных ионов способен проявлять только функцию окислителя?

А)  $\text{CrO}_4^{2-}$ , Б)  $\text{NH}_4^+$ , В)  $\text{AlH}_4^-$ , Г)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

5. Какой из данных сложных ионов способен проявлять только функцию восстановителя?

А)  $\text{MnO}_4^{2-}$ , Б)  $\text{PO}_4^{3-}$ , В)  $[\text{I}_2\text{I}]^-$ , Г)  $\text{SiO}_4^{4-}$

6. Какое из соединений обладает двойственной функцией?

А)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , Б)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , В)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Г)  $\text{KClO}_4$

7. Какое из приведенных соединений способно к реакции диспропорционирования?

А)  $\text{KClO}_4$ , Б)  $\text{Br}_2$ , В)  $\text{KMnO}_4$ , Г)  $\text{NH}_3$

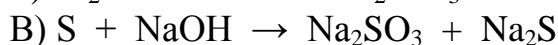
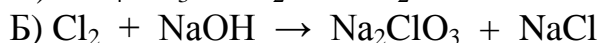
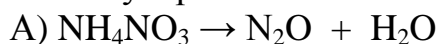
8. В каком соединении хлор проявляет степень окисления +1?  
А)  $\text{Cl}_2\text{O}$ , Б)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , В)  $\text{CaCl}_2$ , Г)  $\text{SOCl}_2$
9. В каком соединении степень окисления углерода равна нулю?  
А)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , В)  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , Г)  $\text{CH}_3\text{CH}_3$
10. Среди данных процессов укажите окислительные процессы.  
А)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , Б)  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ , В)  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ , Г)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$
11. Среди данных процессов укажите восстановительные процессы.  
А)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , Б)  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ , В)  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ , Г)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$
12. Какие схемы не отражают протекание ОВР?  
А)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ , Б)  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ ,  
В)  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{HCO}_3^-$ , Г)  $\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
13. Какие из процессов относятся к ОВР?  
А) Образование озона во время грозы, Б) Скисание молока, В) Обжиг пирита ( $\text{FeS}_2$ ) при производстве серной кислоты, Г) Оседание взвешенных примесей при добавлении к сточным водам  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
14. В какой среде протекает процесс восстановления перманганат - иона по схеме:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ ?  
А) Кислой, Б) Щелочной, В) Нейтральной, Г) Среда не играет существенной роли
15. В какой среде протекает процесс восстановления перманганат - иона по схеме:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ?  
А) Кислой, Б) Щелочной, В) Нейтральной, Г) Среда не играет существенной роли
16. В какой среде протекает процесс восстановления перманганат - иона по схеме:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ ?  
А) Кислой, Б) Щелочной, В) Нейтральной, Г) Среда не играет существенной роли
17. Какие вещества не могут выделяться при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с активными металлами?  
А)  $\text{NO}_2$ , Б)  $\text{H}_2$ , В)  $\text{N}_2$ , Г)  $\text{NO}$
18. Какую функцию выполняет пероксид водорода в окислительно-восстановительном процессе, если продуктами реакции являются молекулярный кислород?  
А) Окислителя, Б) Восстановителя, В) Реакционной среды, Г) Растворителя
19. Какую функцию выполняет пероксид водорода в окислительно-восстановительном процессе, если продуктами реакции являются вода?  
А) Растворителя, Б) Восстановителя, В) Реакционной среды, Г) Окислителя
20. Чему равен фактор эквивалентности химической частицы в процессе окисления?  
А) Наименьшему общему кратному для числа отданных и принятых электронов, Б) Величине, обратной числу отданных электронов, В) Величине, обратной числу принятых электронов, Г) Величине, обратной наименьшему общему кратному для числа отданных и принятых электронов.
21. Чему равен фактор эквивалентности химической частицы в процессе восстановления?

А) Наименьшему общему кратному для числа отданных и принятых электронов, Б) Величине, обратной числу отданных электронов, В) Величине, обратной числу принятых электронов, Г) Величине, обратной наименьшему общему кратному для числа отданных и принятых электронов.

22. Как называются окислительно – восстановительные реакции, в ходе которых атомы одного и того же элемента являются и окислителем, и восстановителем?

А) Реакции самоокисления – самовосстановления. Б) Реакции дисмутации. В) Внутримолекулярные реакции. Г) Реакции диспропорционирования.

23. Какие из предлагаемых схем превращений соответствуют внутримолекулярным окислительно – восстановительным реакциям?



24. Оцените правильность следующих суждений:

1) 1) Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1(кроме бора и кремния), с металлами, бором и кремнием - степень окисления водорода равна -1.

2) Кислород в оксидах, как правило, имеет степень окисления -2. В пероксидах его степень окисления равна -1 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), в соединении с фтором – (+2) -  $\text{OF}_2$ , в супероксидах – (-1/2), в озонидах – (-1/3).

А) Верны оба суждения. Б) Неверны оба суждения. В) Верно только первое суждение. Г) Верно только второе суждение.

25. Оцените правильность следующих суждений:

1) условный заряд, приписываемый атому при допущении, что все связи построены по ионному типу;

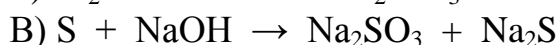
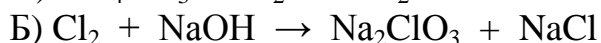
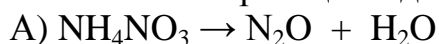
2) заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами, были бы смещены к более электроотрицательному атому.

А) Верны оба суждения. Б) Неверны оба суждения. В) Верно только первое суждение. Г) Верно только второе суждение.

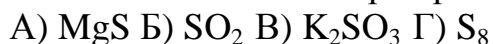
26. Какие правила необходимо соблюдать при подборе коэффициентов в окислительно – восстановительных реакциях?

А) Правило рычага. Б) Правило постоянства суммы зарядов. В) Правило аддитивности. Г) Правило электронного баланса.

27. Какие из предлагаемых схем превращений соответствуют окислительно – восстановительным реакциям диспропорционирования?



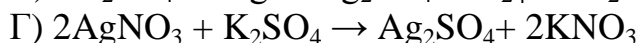
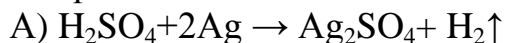
28. Степень окисления +4 сера проявляет в соединениях:



29. Какой из ионов проявляет только восстановительные свойства?



30. Какая реакция ошибочна?



### Опорный конспект № 14. Тема: «Равновесие в растворах координационных соединений»

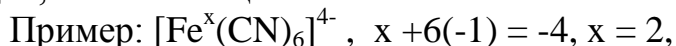
Ионы некоторых переходных и непереходных элементов обладают способностью присоединять к себе полярные молекулы и другие ионы, образуя сложные комплексные ионы. Соединения, в которые входят комплексные ионы, способные существовать как в кристаллах, так и в растворе, называются **комплексными соединениями**.

Состав, структура и свойства комплексных соединений весьма специфичны, поэтому химия комплексных соединений выделена в отдельную науку, имеющую большое прикладное значение. Прежде всего, комплексные соединения широко применяются в аналитических целях для разделения и идентификации переходных металлов. Кроме этого они используются в технологии редких и рассеянных элементов.

#### *Состав и строение комплексных соединений*

В молекулах комплексных соединений различают следующие структурные элементы: ион – комплексообразователь и координированные вокруг него присоединенные частицы – лиганды или адденды; вместе они составляют внутреннюю координационную сферу и заключаются в квадратные скобки. Остальные частицы входят во внешнюю координационную сферу. При растворении лиганды остаются в прочной связи с ионом – комплексообразователем, образуя почти не диссоциирующий комплексный ион. Число лигандов называется координационным числом комплексообразователя.

Характерными комплексообразователями являются ионы железа, кобальта, меди, серебра, хрома, никеля, алюминия и т. д. В качестве лигандов выступают молекулы воды или аммиака, галогенид-, цианид-, нитрит-, сульфат-, оксалат – анионы. Заряд комплексообразователя равен алгебраической сумме зарядов, составляющих его ионов:



Лиганды во внутренней сфере могут замещать друг друга при сохранении одного и того же координационного числа.



#### *Номенклатура комплексных соединений*

**Анионные лиганды** имеют соединительную гласную «О»:

F- фторО, Cl-хлорО,  $\text{O}^{2-}$  - оксО,  $\text{S}^{2-}$  - тиО,  $\text{OH}^-$  -гидроксО,  
 $\text{CN}^-$  - цианО,  $\text{SCN}^-$  - тиоцианатО,  $\text{H}^-$  - гидридО.

Исключение – анионы углеводородов:  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  - циклопентадиенил – ион.

**В нейтральных лигандах** берутся названия нейтральных веществ:

$N_2H_4$  – гидразин,  $C_2H_4$  – этилен.

Исключение – лиганды со специальными названиями:  $H_2O$  – аква,  $NH_3$  – аммин,  $CO$  – карбонил,  $NO$  – нитрозил.

Громоздкие органические лиганды заменяют буквенными обозначениями: en – этилендиамин  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , py – пиридин  $C_5H_5N$ , ur – карбамид  $(NH_2)_2CO$ ,  $PEt_3$  – триэтилфосфин.

При использовании лигандов, содержащих цифровые индексы, могут употребляться умножающие приставки: бис-, трис-, тетракис- и т. д.

Пример:  $(SO_4^{2-})_2$  – бис(сульфато).

**Нейтральные комплексы:**

$[Fe_2(CO)_9]$  – нонакарбонилдижелезо;  $[Mo_6Cl_{14}]$  – терадекахлорогексамолибден;  $[Ni(C_5H_5)_2]$  – бис(циклопентадиенил)никель;  $[Rh(Pet_3)_3Cl]$  – хлоротрис(триэтилфосфин)родий;  $[Zn(py)_2Cl_2]$  – дихлоробис(пиридин)цинк.

**Катионные комплексы:**

Название складывается из названия аниона плюс катиона с указанием степени окисления комплексообразователя:

$[Ag(NH_3)_2]^+$  – катион диамминсеребра(1);  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$  – хлорид гексаакваалюминия (III);  $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$  – катион додекагидрогексависмута(III);  $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$  – сульфат нитрозилпентаакважелеза(II).

**Анионные комплексы:**

Название складывается из названия комплексного аниона с окончанием «ат» плюс степень окисления комплексообразователя в круглых скобках и названия катиона в родительном падеже:

$Na_3[Ag(SO_3S)_2]$  – бис(тиосульфато)аргентат(1) натрия;  $Na_3[Al(H_2O)_2(OH)_4]$  – тетрагидроксодиакваалюминат(III) натрия;  $H[AuCl_4]$  – тетрахлоораурат(III) водорода;  $(O_2)[PtF_6]$  – гексафтороплатинат(Y) диоксигенила\*.

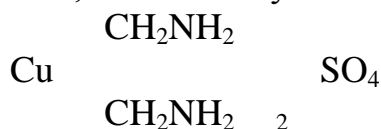
\* $[O_2]^+$  – диоксигенил – катион.

**Основные группы комплексных соединений:**

1. Одноядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома:  $K_3[AlF_6]$ ;  $H[AuCl_4]$ ;  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ .

2. Многоядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома:  $Al_2Cl_6$ ;  $[Pd(CN)_2]_n$ .

3. Циклические соединения, частный случай – хелатные соединения:



4. Соединения с отрицательной степенью окисления центрального атома:  $K[I_2]$ ;  $Cs[I(I_2)_4]$ ;  $Na[Co(CO)_4]$ .

5. Соединения с нулевой степенью окисления центрального атома:  $[Fe(CO)_5]$ ;  $[Cr(CO)_6]$ .

6. Сендвичевые соединения:  $[Fe(C_5H_5)_2]$ .

7. Кластерные соединения:  $[Mo_6Cl_8]Cl_4[Ta_6Cl_{12}]Cl_2$ .

**Изомерия комплексных соединений**

**Гидратная изомерия**

Гидратные изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав, но различающиеся по функции (характеру связи) молекул воды. Так, например,  $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  имеет три модификации:

а)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – серо – сиреневые кристаллы, раствор фиолетовый;

б)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – зеленые кристаллы;

в)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – зеленые кристаллы.

Это частный случай молекулярной изомерии. Вместо молекул воды могут быть взяты молекулы органических веществ, например, пиридина.

### Ионизационная изомерия (метамерия)

Ионизационными метамерами называют вещества, имеющие одинаковый состав, но диссоциирующие в водном растворе на различные ионы, что связано с разным расположением ионов во внутренней и внешней координационных сферах. Например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  дает белый мелкокристаллический осадок с хлоридом бария, а  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  – образует осадок с хлоридом серебра.

### Солевые изомеры

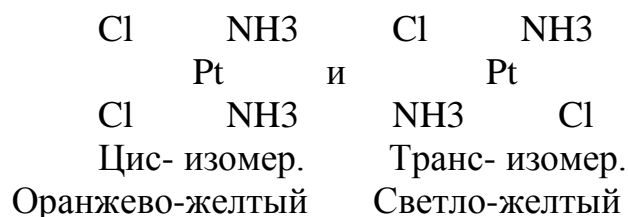
К солевым изомерам относят вещества одинакового состава, лигандами у которых служат неорганические изомеры. Например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}$  – желтые кристаллы, не разлагаются минеральными кислотами, являются аналогом нитросоединений:  $\text{R}-\text{NO}_2$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}$  – светло-коричневые кристаллы, разлагаются минеральными кислотами с выделением азотистой кислоты, являются аналогом нитритных эфиров:  $\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ .

### Координационная изомерия

Вещества имеют одинаковую молярную массу, но различное распределение заместителей в составе комплексных ионов, входящих в молекулу соединения. Необходимым условием возникновения координационной изомерии является наличие двух комплексных ионов в формульной единице вещества, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ;  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

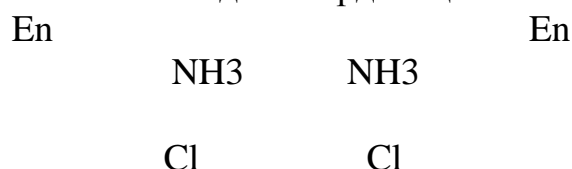
### Геометрическая изомерия

Такие изомеры имеют разное расположение групп, соединенных с центральным атомом. Различное пространственное расположение лигандов неоднородного комплекса во внутренней сфере ведет к явлению цис- транс- изомерии, например:



### Оптическая изомерия

Молекулы не имеют центра и плоскости симметрии и способны вращать плоскость поляризации света. Таким свойством обладает, например, соединение  $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{X}_2$  – цис. Этилендиамин – бидентатный лиганд, то есть он способен занимать два координационных места.





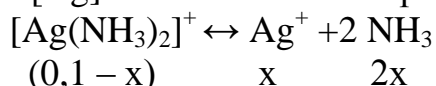
аммиаке не произойдет, так как ионы серебра в иодиде связаны сильнее, чем в комплексе.

**Пример 3. а)** Можно ли разрушить комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , концентрация которого в растворе 0,1 моль/л, добавлением раствора хлорида калия равного объема и равной концентрации? (увеличением объема при сливании растворов пренебречь!)

**б)** Возможно ли разрушение того же комплекса при наличии избытка аммиака, концентрация которого в растворе 10 моль/л?

**в)** Будет ли разрушаться комплекс, если хлорид калия заменить йодидом?

**Решение: а)** Пусть  $[\text{Ag}]^+ = x$ . В состоянии равновесия



Так как  $x \ll 0,1$ , концентрация комплексного иона будет равна примерно 0,1.

$$K_H = \frac{x \times (2x)^2}{0,1} = 6,8 \times 10^{-8}, \quad 4x^3 = 6,8 \times 10^{-9}; \quad x = \sqrt[3]{6,8 \times 10^{-9} \div 4} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$PR_{\text{AgCl}} = 1 \times 10^{-10}$ ;  $PK = 1,2 \times 10^{-3} \times 0,1 = 1,2 \times 10^{-4}$ . Так как  $PK > PR$ , осадок выпадет и комплекс разрушится.

**б)** Если увеличить концентрацию аммиака до 10 моль/л, из выражения для константы нестойкости найдем:  $1 \times 10^{-8} = \frac{X 10^2}{0,1}$ ,  $x = 1 \times 10^{-11}$ . Произведение

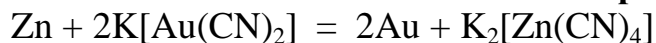
концентраций  $PK = 10^{-11} \times 10^{-1} = 10^{-12}$ , что меньше  $PR = 10^{-10}$ , следовательно, осадок не выпадет!

**в)**  $PR_{\text{AgI}} = 1 \times 10^{-16}$ , значит  $PK > PR$ , следовательно, осадок выпадет, а комплекс разрушится.

**Итак, запомним! Комплекс разрушится, если**

**\*в раствор введено вещество, с которым лиганды комплексного иона связываются более прочно, чем они были связаны с комплексообразователем:  $PK > PR$ ;**

**\*происходит окислительно – восстановительная реакция:**



### *Контролируемые задания*

#### *1. Номенклатура комплексных соединений*

1. Составьте названия комплексных одноядерных катионов и анионов; определите степени окисления комплексообразователей:



2. В предложенных комплексных соединениях

а) укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь, лиганды;

б) определите степень окисления комплексообразователя;



в) установите координационное число комплексообразователя и геометрию соединения;

г) назовите комплексные соединения:

$\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

3. Составьте формулы следующих комплексов:

а) катион тетраамминпалладия (II);

б) гексанитрокобальтат (III) ион;

в) катион гексафторойода (УП);

г) пентакарбонилжелезо;

д) тетраамминмеди (II) катион.

4. Составьте формулы следующих комплексных соединений:

а) дихлороаргентат (I) аммония;

б) сульфат дихлоротетраамминкобальта (III);

в) гексацианоферрат (II) феррума (III);

г) тетрагидроксоцинкат калия;

д) тетрагидроалюминат лития.

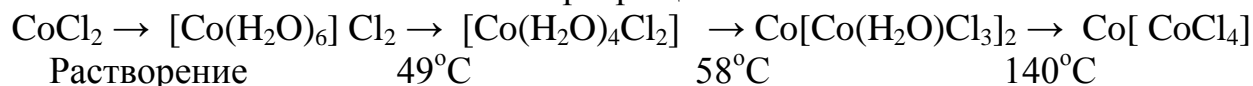
5. Составьте названия комплексных соединений

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ,  $\text{Cs}[\text{I}(\text{Br})\text{Cl}]$ ,  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2$ ,  
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Br}_3$ ,  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{PtCl}_4][\text{AuCl}_4]$ .

6. Из водного раствора, содержащего 0,04 моль комплексного соединения состава  $\text{PtCl}_4 \times 3\text{NH}_3$ , при добавлении нитрата серебра осаждается 0,04 моль хлорида серебра. Составьте формулу координационного соединения.

7. Из водного раствора, содержащего 0,2 моль комплексного соединения состава  $\text{CoBr}_3 \times 5\text{NH}_3$  при добавлении избытка нитрата серебра осаждается 0,4 моль бромида серебра. Составьте формулу координационного соединения.

8. Если смочить раствором хлорида кобальта (II) фильтровальную бумагу, а затем осторожно высушить над пламенем горелки, то бумага посинеет. Это связано с превращениями:



Назовите комплексные соединения. К какому типу комплексов они относятся?

## 2. Изомерия комплексных соединений

1. Напишите формулы ионизационных полимеров для комплексов:

а)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ ; б)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$ .

2. В каком комплексе сульфат-ионы являются моно-, а в каком – бидентатными, если в обоих комплексах кобальта координационное число  $\text{Co}^{2+}$  равно шести? Изобразите пространственное строение комплексов:

а)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$ , б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]^+$ .

3. Известно, что соединение состава  $\text{Co}(\text{SO}_4) \times \text{Br} \times 5\text{NH}_3$  имеет два изомера. Из раствора первого изомера при добавлении избытка нитрата серебра выпадает осадок бромида серебра, а из раствора второго осадок сульфата серебра. Составьте координационные формулы изомеров. Назовите тип изомерии.

4. Для  $\text{Co}$  (III) известны соединения состава:  $\text{CoCl}_3 \times 6\text{NH}_3$ ;  $\text{CoCl}_3 \times 5\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \times 5\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \times 4\text{NH}_3$ . Координационное число иона кобальта равно шести. При действии раствора нитрата серебра на растворы комплексных солей, содержащих по 1 моль соединений, обнаружено, что из первых двух легко осадить 3 моль хлорид-ионов, из третьего - 2 моль, из четвертого - 1 моль. Составьте координационные формулы соединений.

5. Составьте молекулярные уравнения реакций, по которым можно получить:

а) тетрагидроксицинкат калия при растворении гидроксида цинка в водном растворе едкого кали;

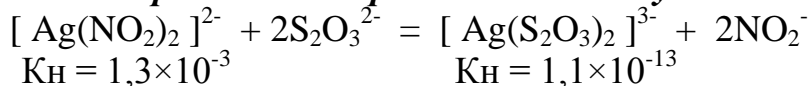
б) сульфат тетрааквамеди(II) при растворении безводного сульфата меди в воде;

г) сульфат тетраамминмеди(II) при добавлении к раствору сульфата меди водного раствора аммиака;

д) хлорид диамминсеребра при растворении хлорида серебра в водном растворе аммиака.

### 3. Химические свойства комплексных соединений

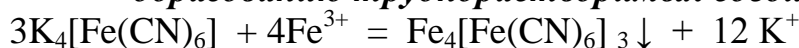
- **Реакции внутрисферного обмена возможны, если это приводит к образованию более устойчивого комплекса:**



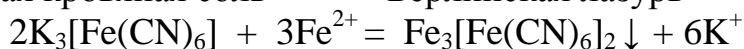
$$K_{\text{H}} = 1,3 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{H}} = 1,1 \times 10^{-13}$$

- **Обмен ионов внешней сферы реализуется, если это ведет к образованию труднорастворимых соединений:**

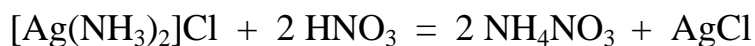


Желтая кровяная соль                      Берлинская лазурь

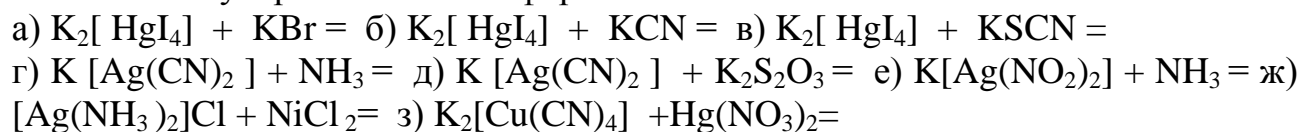


Красная кровяная соль                      Турнбулева синь

- **Комплекс разрушится, если в раствор введено вещество, с которым лиганды связываются более прочно, чем с комплексообразователем:**



1. Установите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами указанных электролитов? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.



2. Составьте уравнения реакций, протекающих с разрушением комплексов или образованием новых.



3. Почему при одном и том же молярном избытке реагента: а) осадок хлорида серебра не растворяется в соляной кислоте, но растворяется в водном растворе аммиака; б) осадок иодида серебра не растворяется в водном растворе аммиака, но растворяется в растворе цианида калия? Для ответа используйте справочные данные констант нестойкости ионов (Таблица 5.1 Приложения).

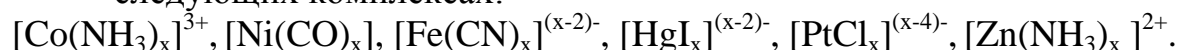
4. Выразите уравнениями реакций переходы:



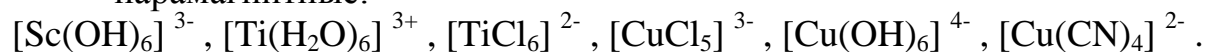
Чем объяснить возможность каждого из них?

#### 4. Теории строения комплексных соединений.

1. На основании правила Сиджвика определите число лигандов (x) в следующих комплексах:



2. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитные, а какие – парамагнитные:



3. По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму следующих комплексов:

3а) диамагнитных:

- \*катион диамминсеребра,
- \*тетрацианоникколат (II) – ион,
- \*трихлоростаннат(II) – ион,
- \*тетрахлорплатинат(II) – ион,
- \*пентакарбонилжелезо,
- \*тетрагидроксиаурат(III) – ион;

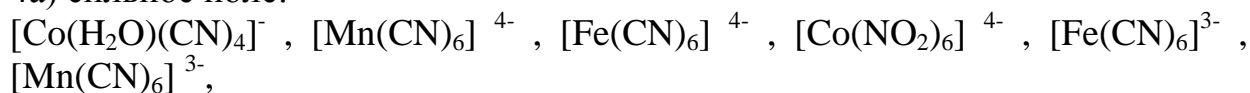
3б) парамагнитных:

- \*катион хлоропентаамминхрома (III),
- \*гексабромаурат(II) – ион,

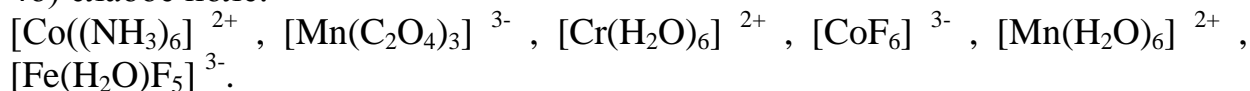
- \*тетрахлорокупрат(III) – ион,
- \*катион гексаакваванадия (II),
- \*гексацианохромат(III) – ион.

4. Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают:

4а) сильное поле:



4б) слабое поле:



5. Как объясняет ТКП расщепление d – подуровня при образовании комплексных соединений? Изменяется ли при этом энергия d – подуровня в целом? Что называют параметром расщепления?
6. Какие комплексы называют высокоспиновыми и низкоспиновыми? Укажите параметры, которые являются для них общими и различными.
7. Для комплексов  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  укажите их геометрическую конфигурацию и тип гибридизации орбиталей центрального атома. Является ли каждый из них: а) внешне- или внутриорбитальным; б) низко- или высокоспиновым; в) пара- или диамагнитным?
8. Покажите схемой расщепление d –подуровня центрального атома в октаэдрических и тетраэдрических комплексах. Каким соотношением характеризуется  $\Delta(\text{тетр.})$  и  $\Delta(\text{октаэдр.})$ ? Чем объясняется различие их значений?
9. Как ТКП объясняет окрашенность комплексных соединений d – элементов? Какие из них и почему окраски не имеют?

### 5. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 М растворе нитрата диаминсеребра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , содержащем в избытке 1 моль/л аммиака.
2. Вычислите концентрацию ионов кадмия (II) в 0,1М растворе  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , содержащем еще 6,5 г/л цианида калия.  $K_{\text{H}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 1,4 \times 10^{-19}$ .
3.  $K_{\text{H}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,1 \times 10^{-13}$ . Вычислите концентрацию ионов меди в 0,05 М растворе  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , содержащем 0,03 моль аммиака ( $\text{NH}_3$ ).

4. Чему равна концентрация иона серебра в растворах  $K[Ag(NO_2)_2]$  и  $K[Ag(CN)_2]$  с концентрацией 0,1 моль/л, если константы нестойкости равны, соответственно,  $1,3 \times 10^{-3}$  и  $1 \times 10^{-21}$ ? Можно ли осадить серебро из этих растворов хлорид- или иодид- ионами, введенными в раствор до концентрации 0,1 моль/л?
5. Чему равна концентрация ионов серебра: а) в 0,1 М растворе  $K[Ag(CN)_2]$ ; б) в этом же растворе, содержащем дополнительно 0,01 моль/л KCN.  $K_H[Ag(CN)_2]^- = 1 \times 10^{-21}$ .
6. Выпадет ли осадок при добавлении к 1 л 0,1М раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , содержащего 1 моль/л  $NH_3$ : а)  $1 \times 10^{-5}$  моль KBr,  $PP_{AgBr} = 6 \times 10^{-13}$ , б)  $1 \times 10^{-5}$  моль KI,  $PP_{AgI} = 1,1 \times 10^{-16}$ ?
7. Вычислите  $[Cu^{2+}]$  в 0,1 М растворе  $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ . Можно ли из этого раствора осадить щелочью  $Cu(OH)_2$ , а сульфидом натрия  $CuS$ ?  $K_H([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 2,1 \times 10^{-13}$ ,  $PP_{Cu(OH)_2} = 2 \times 10^{-20}$ ,  $PP_{CuS} = 6 \times 10^{-36}$ .
8. Выпадет ли осадок бромида серебра при сливании растворов KBr и  $[Na_3[Ag(S_2O_3)_2]]$  одинаковых объемов и концентраций, равных 0,1 моль/л, после добавления тиосульфата натрия ( $Na_2S_2O_3$ ) до концентрации 0,1 моль/л? При решении учесть, что сливание растворов в равных объемах снижает концентрацию каждого компонента вдвое.  $K_H([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 1 \times 10^{-13}$ .  $PP(AgBr) = 6 \times 10^{-13}$ .

### 6. Проверочная работа по номенклатуре комплексных соединений

Назвать комплексные ионы и комплексные соединения:

№	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4
1	$K_3[Al(OH)_6]$	$Na_2[Zn(OH)_4]$	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	$[Cu(NH_3)_4]SO_4$
2	$[Ag(NH_3)_2]OH$	$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	$Na[Sb(OH)_6]$
3	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Na[Ag(CN)_2]$	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	$K[Au(CN)_4]$
4	$Zn(NH_3)_4][PtCl_4]$	$[Cr(NH_3)_6] \times$ $[Co(CN)_6]$	$[Co(NH_3)_6] \times$ $[Cr(CN)_6]$	$[Pt(NH_3)_3Cl] \times$ $[Pt(NH_3)Cl_3]$

## Приложение

Таблица 1. Константы нестойкости комплексных ионов в водном растворе при 25°C

№	Комплексный ион	Константа нестойкости	№	Комплексный ион	Константа нестойкости
1	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	16	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
2	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	17	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
3	$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	18	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
4	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	19	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
5	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	20	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
6	$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$	21	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
7	$[\text{AuCl}_4]^-$	$5,0 \cdot 10^{-22}$	22	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-31}$
8	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	23	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
9	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	24	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-22}$
10	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	25	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
11	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	26	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
12	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	27	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
13	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	28	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
14	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	29	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
15	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-64}$	30	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-14}$

### Спектроскопический ряд лигандов

$\text{CO}$   $\text{CN}^-$   $\text{NO}_2^-$     en  $\text{NH}_3$   $\text{NCS}^-$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$      $\text{ONO}_2^-$   $\text{OH}^-$   $\text{F}^-$   $\text{SCN}^-$   $\text{Cl}^-$   $\text{Br}^-$   $\text{I}^-$   
 Сильное поле                      среднее поле                      слабое поле