

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

П.О. Єгоров, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова

ХІМІЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до самостійного розв'язування задач з дисципліни

студентами всіх напрямів підготовки

Дніпропетровськ
2015

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



ГЕОЛОГОРОЗВІДУВАЛЬНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра хімії

П.О. Єгоров, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова

ХІМІЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до самостійного розв'язування задач з дисципліни

студентами всіх напрямів підготовки

Дніпропетровськ
НГУ
2015

Єгоров П.О.

Хімія. Методичні рекомендації до самостійного розв'язування задач з дисципліни студентами всіх напрямів підготовки / П.О. Єгоров, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова; М-во освіти і науки України, Нац. гірн. ун-т. – Д. : НГУ, 2015. – 25 с.

Автори:

П.О. Єгоров, проф., канд. хім. наук (передмова, розд. 1);

О.Б. Нетяга, старш. викл. (розд. 3);

Г.В. Тарасова, асист. (розд. 2).

Затверджено методичною комісією з напряму підготовки 6.040103 Геологія (протокол № 4 від 10.06.2014) за поданням кафедри хімії (протокол № 3 від 13.11.2014).

Методичні рекомендації можуть бути використані студентами першого курсу для самостійного розв'язування хімічних задач. Вони дають можливість виробити навички самостійної роботи з таких важливих питань дисципліни, як кінетика, рівновага, гідроліз солей.

Відповідальний за випуск в.о. завідувача кафедри хімії, канд. хім. наук,
доц. О.Ю. Светкіна.

ПЕРЕДМОВА

Запропоновані методичні рекомендації покликані допомогти студентам першого курсу в самостійному розв'язуванні хімічних задач з метою кращого засвоєння тем курсу хімії, зокрема кінетики, рівноваги, гідролізу солей. Наприкінці кожного розділу подано умови типових задач та відповіді до них. Для оволодіння методикою розв'язування задач студент спершу має опрацювати відповідний теоретичний матеріал і знайти відповіді на запитання, поставлені в кінці кожного розділу.

1. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Хімічна кінетика – це наука, яка вивчає зміни концентрації різних речовин, що беруть участь у хімічній реакції. Слід розрізняти гомогенні й гетерогенні реакції. Хімічні реакції, які відбуваються в гомогенній (однорідній) системі, називаються *гомогенними*. Гомогенна система складається лише з однієї фази (газова фаза, рідкий розчин). *Гетерогенні* реакції характерні для неоднорідного середовища, тобто проходять між речовинами, які перебувають у різних фазах (газ і рідина, кристал і рідина тощо) Ці реакції можливі лише на поверхні поділу фаз.

1.1. Швидкість хімічних реакцій

Швидкість хімічної реакції зумовлена зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу. У хімічній кінетиці зазвичай фігурує поняття молярної концентрації, котре показує, скільки молей речовини міститься в одному літрі розчину. Зміни концентрації визначають як різницю між концентрацією C_2 , відповідною моменту часу τ_2 , і початковою концентрацією C_1 у момент часу τ_1 . Тоді середня швидкість реакції

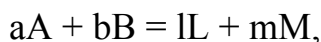
$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Швидкість хімічної реакції в гомогенній системі залежить від таких факторів, як природа реагуючих речовин, їх концентрація, температура, а також від наявності каталізатора (прискорювача процесу)

1.2. Закон дії мас

Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степенях, які дорівнюють коефіцієнтам, що стоять перед формулами речовин у відповідному рівнянні реакції. Ця залежність називається *законом дії мас*, або *законом Гульберга-Вааге*.

Наприклад, у реакції:

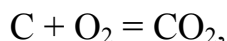


швидкість виражається таким математичним рівнянням:

$$v = kC_A^a C_B^b = k[A]^a [B]^b,$$

де v – швидкість реакції; $[A]$ і $[B]$ – концентрація вихідних речовин реакції; k – стала для даної реакції величина, тобто **константа швидкості**, значення якої залежить від температури, тиску, наявності каталізатора, вона слугує мірою частки ефективних зіткнень, унаслідок чого виникають ті чи інші реакції.

Закон дії мас належить використовувати тільки для газоподібних і розчинених речовин (тобто гомогенних реакцій). Якщо поряд з останніми в реакції беруть участь також і тверді речовини (відбуваються гетерогенні реакції), то швидкість реакції змінюється залежно від концентрації газів або розчинених речовин, а концентрація твердої речовини вважається сталою. Наприклад, швидкість реакції горіння вуглецю, тобто



залежить тільки від концентрації кисню і обчислюється таким чином:

$$v = k [O_2].$$

1.3 Правило Вант-Гоффа

Залежність швидкості реакції від температури (**правило Вант-Гоффа**) виражається в тому, що **з підвищенням температури на кожні десять градусів швидкість реакції, як правило, збільшується у 2 – 4 рази**. У математичному вигляді правило Вант-Гоффа записується таким чином:

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де v_1 та v_2 – швидкість реакцій за початкової T_1 та кінцевої T_2 температури відповідно; γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який набуває значення від 2 до 4.

Якщо $\gamma = 2$, то при підвищенні температури на 100 °C кратність збільшення швидкості реакції сягає такої величини: $2^{10} = 1024$ рази, а коли $\gamma = 3$, то $3^{10} = 59049$ разів. Підвищення ж температури на декілька сот градусів може викликати значне збільшення швидкості реакції. Наприклад, в умовах звичайної температури середовища водень з киснем практично не вступають у реакцію, але при 600 °C швидкість їх взаємодії настільки велика, що призводить до вибуху.

Зрозуміло, що підвищення швидкості реакції веде до зменшення часу, необхідного для її завершення. Між показниками швидкості та часу існує обернено пропорційна залежність, а саме:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

де τ_1, τ_2 – час закінчення реакції за температури T_1 і T_2 відповідно.

1.4. Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Напишіть математичний вираз для визначення швидкості такої реакції:



Розв'язування. Відповідно закону дії мас швидкість хімічної реакції пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин у степенях, які дорівнюють значенню стехіометричних коефіцієнтів, що містяться перед речовинами. Таким чином, вираз, відповідний швидкості згаданої реакції, буде мати такий вигляд:

$$v = k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2],$$

де k – константа швидкості, що не залежить від зміни концентрацій реагуючих речовин. Вираз, що описує закон дії мас, у загальному вигляді застосовують тоді, коли відомо, що концентрація кожної з реагуючих речовин суттєво змінюється внаслідок перебігу реакції.

Приклад 2. Реакція відбувається за таким рівнянням:



Задано, що на початку реакції концентрації речовини $[\text{A}] = 1,5$ моль/л, а речовини $[\text{B}] = 3$ моль/л. Константа швидкості реакції дорівнює 0,4. Обчислити швидкість хімічної реакції в момент часу t , коли прореагувало 75 % речовини А.

Розв'язування. Позначимо концентрацію реагуючих речовин і швидкість реакції в момент часу t , коли прореагувало 75 % речовини А, через $[\text{A}]_t$, $[\text{B}]_t$ і v_t відповідно.

Коли прореагувало 75 % речовини А ($0,75[\text{A}]$), то в системі залишилась така її кількість:

$$[\text{A}]_t = [\text{A}] - 0,75[\text{A}] = 0,25[\text{A}] = 0,25 \cdot 1,5 = 0,375 \text{ моль/л,}$$

а речовини В прореагувало згідно з стехіометричними коефіцієнтами рівняння реакції в 2 рази більше, ніж речовини А, тобто $2 \cdot 0,75[A]$ і залишилось така її кількість:

$$[B]_t = [B] - 2 \cdot 0,75[A] = 3 - 2 \cdot 0,75 \cdot 1,5 = 0,75 \text{ моль/л.}$$

Відповідно до закону дії мас вираз для визначення швидкості реакції в момент часу t має такий вигляд:

$$v_t = k [A]_t [B]_t^2.$$

Підставляємо числові значення у формулу та розраховуємо швидкість реакції, тобто

$$v_t = 0,4 \cdot 0,375 \cdot (0,75)^2 = 0,084375.$$

Приклад 3. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції при підвищенні температури на 45 градусів, якщо $\gamma = 2,5$.

Розв'язування. Позначимо швидкість реакцій до і після підвищення температури через v_1 і v_2 відповідно.

Скориставшись правилом Вант-Гоффа, тобто

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

знаходимо вираз для визначення підвищення швидкості реакції, а саме,

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}.$$

Підставляємо числові значення в отриману формулу та виконуємо розрахунок:

$$\frac{v_2}{v_1} = 2,5^{\frac{45}{10}} = 2,5^{4,5}.$$

Прологарифмуємо рівняння, тобто

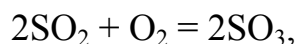
$$\lg \frac{v_2}{v_1} = 4,5 \lg 2,5 = 4,5 \cdot 0,3979 = 1,7906.$$

Після потенціювання маємо такий результат:

$$\frac{v_2}{v_1} = 6,17 \cdot 10 = 61,7.$$

Отже, швидкість реакції підвищилась у 61,7 рази.

Приклад 4. Яким чином зміниться швидкість такої реакції:



за умови зменшення об'єму газової суміші в три рази при постійній температурі?

Розв'язування. Уведемо позначення. Нехай концентрації сульфур (IV) оксиду й кисню до зміни об'єму $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$. У цих умовах швидкість реакції

$$v_1 = ka^2b.$$

Унаслідок зменшення об'єму в три рази концентрація реагуючих речовин збільшиться в стільки ж разів, тоді

$$[\text{SO}_2] = 3a, [\text{O}_2] = 3b.$$

З урахуванням зміни концентрацій швидкість реакції

$$v_2 = k(3a)^2 3b = 27 ka^2b.$$

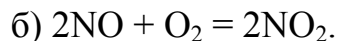
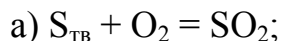
Процес триває в умовах постійної температури, тому константа швидкості реакції в обох випадках не змінюється. Тепер можемо обчислити відношення $\frac{v_2}{v_1}$, а саме:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{27ka^2b}{ka^2b} = 27.$$

Як показує результат, швидкість реакції збільшилася в 27 разів.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Скласти математичні вирази, що відображають швидкість таких реакцій:



2. Яким чином зміниться швидкість такої реакції: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, якщо вона відбувається в закритій посудині при постійній температурі, а тиск збільшено в 4 рази.

3. Реакція між газоподібними речовинами А і В відбувається за такою схемою:



При цьому вихідна концентрація речовини А дорівнює 0,3 моль/л, а речовини В – 0,5 моль/л, константа швидкості реакції – 0,4. Обчислити вихідну швидкість реакції а також визначити цей показник, якщо концентрація речовини А зменшилась на 0,1 моль.

4. Концентрація газу при тиску 5 атм становить 0,18 моль/л. Обчислити концентрацію газу при збільшенні тиску до 50 атм. Температура постійна.

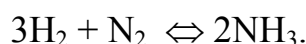
5. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції при підвищенні температури на 62 °С, якщо $\gamma = 2,7$?

6. При температурі 200 °С реакція закінчується за 0,16 хвилини. Обчислити, за скільки хвилин закінчиться ця реакція при температурі 85 °С, якщо температурний коефіцієнт дорівнює 2,5.

1. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

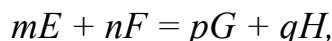
2.1 Оборотні реакції

Реакції, які проходять у двох напрямках – прямому і зворотному – називаються **оборотними**. Більшість хімічних реакцій – оборотні. Наприклад:



Оборотність у рівняннях хімічних реакцій позначають стрілкою з протилежно спрямованими кінцями.

Система, у якій проходять хімічні реакції, сама по собі прагне до стану хімічної рівноваги. Яким би не був її початковий склад, система спонтанно досягає тієї кінцевої стадії (за даних умов), у якій прямі й зворотні реакції компенсують одна одну і тому подальша зміна концентрації будь-якого реагенту припиняється. У стані рівноваги швидкості прямого й зворотного процесів дорівнюють одна одній. Отже, у такій системі



швидкість прямої реакції

$$\vec{V} = k_1[E]^m \cdot [F]^n,$$

а швидкість зворотної реакції відповідає такому рівнянню:

$$\overleftarrow{V} = k_2[G]^p \cdot [H]^q.$$

За умови рівноваги, тобто коли $\vec{V} = \overleftarrow{V}$, має місце така залежність:

$$k_1 \cdot [E]^m \cdot [F]^n = k_2 \cdot [G]^p \cdot [H]^q$$

або

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[G]^p \cdot [H]^q}{[E]^m \cdot [F]^n}.$$

Відношення констант прямої та зворотної реакцій дорівнює константі рівноваги даного процесу, а саме:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_p.$$

Отже, константа рівноваги

$$K_p = \frac{[G]^p \cdot [H]^q}{[E]^m \cdot [F]^n}.$$

Цей вираз відображає **закон дії мас** для оборотних реакцій. Значення константи рівноваги є сталою величиною для даного процесу і певних умов (температури та ін.) і не залежить від концентрацій реагуючих речовин.

2.2. Принцип Ле-Шательє

При зміні певних умов (температури, тиску, концентрації) рівновага порушується і концентрації реагуючих речовин починають змінюватися доти, поки вони не перейдуть у стан рівноваги, відповідний новим умовам, тобто відбувається **зміщення рівноваги**.

Напрямок зміщення рівноваги зумовлено дією принципу Ле-Шательє, котрий формулюється таким чином: **якщо на систему, що перебуває в стані рівноваги, подіяти зовнішнім фактором (зміною концентрацій, температури або тиску), то рівновага зміститься у напрямі процесу, який послабить цю дію**.

Таким чином, з огляду на принцип Ле-Шательє робимо такі висновки:

- унаслідок підвищення концентрації продуктів реакції хімічна рівновага зменшується в бік вихідних речовин, а при підвищенні концентрації вихідних речовин – у бік продуктів реакції;
- підвищення температури реакції викликає зміщення рівноваги в бік ендотермічного процесу, а при зниженні температури – у бік екзотермічного;
- підвищення тиску зумовлює зміщення рівноваги у бік утворення речовин, які займають менший об'єм. Якщо ж об'єм системи під час реакції не змінюється, то тиск не впливає на стан рівноваги.

Перелічені закономірності дозволяють робити розрахунки і розв'язувати типові хімічні задачі. Візьмемо для прикладу таку реакцію:



Її наслідком можуть бути можуть перелічені нижче зміщення рівноваги.

1. При збільшенні концентрації SO_2 або O_2 чи в разі зменшення концентрації SO_3 рівновага зміщується праворуч, оскільки при цьому концентрація сульфур (IV) оксиду й кисню знову зменшиться, а концентрація сульфур (VI) оксиду збільшиться. І навпаки, зменшення концентрації SO_2 або O_2 чи збільшення концентрації SO_3 викличе зміщення рівноваги ліворуч, що буде супроводитись збільшенням концентрацій сульфур (IV) оксиду та кисню й одночасним зменшенням концентрації сульфур (VI) оксиду.

2. За умови зниження температури рівновага зміститься праворуч, оскільки реакція утворення SO_3 супроводжується виділенням тепла, отже, таке зміщення рівноваги стане причиною підвищення температури. Якщо, навпаки,

підвищити температуру, то відбудеться зміщення рівноваги ліворуч, у напрямку реакції, яка проходить з поглинанням тепла.

3. Збільшення тиску шляхом стиснення суміші реагуючих речовин зумовлює зміщення рівноваги праворуч, оскільки в цьому разі тиск знову знизиться внаслідок зменшення загальної кількості молекул у суміші (з кожних двох молекул SO_2 та однієї молекули O_2 утворюються тільки дві молекули SO_3). Зниження тиску викликає зміщення рівноваги ліворуч та збільшення загальної кількості молекул, унаслідок чого тиск знову підвищиться.

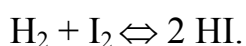
Таким чином, безпосередньою причиною зміщення рівноваги в нашому прикладі є порушення балансу швидкості прямої та зворотної реакцій.

Якщо від зміни концентрацій, температури або тиску в системі швидкість прямої та зворотної реакцій змінюється однаково, то жодного зміщення рівноваги не відбувається. Коли ж швидкість прямої реакції збільшується або зменшується у більше число разів, ніж швидкість зворотної, то рівновага не може зберігатися й починає зміщуватися у напрямку тієї реакції, швидкість якої тепер вища. Причому зміщення рівноваги триває доти, поки швидкість обох реакцій не стане однаковою.

Таким чином, питання про напрямок зміщення рівноваги в багатьох випадках можна вирішити також на основі розрахунку зміни швидкості прямої та зворотної реакцій.

2.3. Приклади розв'язування задач

Приклад 1. При нагріванні водню і йоду в закритій посудині до температури $444\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається така реакція:



Рівноважна суміш при цій температурі містить 5,64 моль HI, 0,12 моль I_2 і 5,28 моль H_2 . Розрахувати константу рівноваги цієї реакції і вихідну кількість молів водню та йоду.

Розв'язування. Нагрітий до зазначеної в умовах температури йод перебуває в газоподібному стані, інші реагуючі речовини теж гази, тому реакція є гомогенною. Реакція триває в умовах постійного об'єму, отже константа рівноваги має такий вигляд:

$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

K_p являє собою безрозмірну величину.

Молярні концентрації реагуючих речовин, що необхідні для визначення константи K_p з наведеного рівняння, в умовах задачі не задано. Однак вони легко можуть бути знайдені з такого співвідношення:

$$C = \frac{n}{V_n},$$

де n – кількість молів даної речовини в рівноважній суміші; V_n – об'єм рівноважної суміші в літрах.

Якщо об'єм системи не задано, то умовно передбачають, що він дорівнює 1 л (це можна зробити лише для реакцій, що не супроводжуються зміною об'єму), тоді рівноважна концентрація реагуючих речовин буде чисельно збігатися із кількістю молів цих речовин у рівноважній суміші, тобто $C(\text{HI}) = 5,64$ моль/л; $C(\text{I}_2) = 0,12$ моль/л; $C(\text{H}_2) = 5,28$ моль/л. Підставляємо ці величини у вираз для визначення константи рівноваги і виконуємо обчислення, тобто

$$K_p = \frac{5,64^2}{0,12 \cdot 5,28} = 50,19.$$

Вихідні концентрації реагуючих речовин зручніше за все обчислювати, скориставшись таблицею, яку розташовують після рівняння реакції. Вона завжди має 3 рядки, кількість граф у ній на одну більше від числа газоподібних (або тих, що перебувають у розчині) реагуючих речовин.

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Вихідна концентрація, моль/л					
Прореагувало (утворилося), моль/л					
Концентрація в рівноважній суміші, моль/л					

У перший рядок таблиці заносять значення концентрації реагуючих речовин у вихідній суміші (на момент початку реакції). У другий рядок записують кількість молів кожної з речовин, що вступили в реакцію до моменту досягнення рівноваги (стосується вихідних речовин) або тих, що утворювалися в результаті перебігу реакції, від її початку до моменту досягнення рівноваги (стосується вихідних речовин). Третій рядок повинен містити значення концентрацій реагуючих речовин у стані рівноваги.

Частина таблиці заповнюють даними з умови задачі. Оскільки склад рівноважної суміші відомий, то кількість кожного її компонента заносять в третій рядок таблиці. Зрозуміло, що в момент початку реакції її продукти ще не утворилися, тому вихідна концентрація HI дорівнює 0, що відображено в першому рядку таблиці.

	H_2	+	I_2	\Leftrightarrow	$2HI$
Вихідна концентрація, моль/л					0
Прореагувало (утворилося), моль/л					
Концентрація в рівноважній суміші, моль/л	5,26		0,12		5,64

Отже, маючи в розпорядженні значення концентрації продукту реакції (HI) в момент її закінчення (досягнення рівноваги) та в момент початку, знаходимо різницю цих величин, ($5,64 - 0 = 5,64$), що являє собою кількість молів HI, утворену внаслідок реакції від її початку на момент досягнення рівноваги.

	H_2	+	I_2	\Leftrightarrow	$2HI$
Вихідна концентрація, моль/л					0
Прореагувало (утворилося), моль/л					5,64
Концентрація в рівноважній суміші, моль/л	5,26		0,12		5,64

Після цього визначаємо кількості молів водню $n_{\text{пр}}(H_2)$ і йоду $n_{\text{пр}}(I_2)$, що прореагували при утворенні 5,64 моль HI, використовуючи звичайні методи стехіометрії, а саме:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ моль } H_2 - 2 \text{ моль } HI; \\
 & n_{\text{пр}} \text{ моль } H_2 - 5,64 \text{ моль } HI; \\
 & n_{\text{пр}}(H_2) = 2,82 \text{ моль.} \\
 & 1 \text{ моль } I_2 - 2 \text{ моль } HI; \\
 & n_{\text{пр}} \text{ моль } I_2 - 5,64 \text{ моль } HI; \\
 & n_{\text{пр}}(I_2) = 2,82 \text{ моль.}
 \end{aligned}$$

Отримані результати розрахунку записуємо в таблицю.

	H ₂	+	I ₂	⇌	2HI
Вихідна концентрація, моль/л					0
Прореагувало (утворилося), моль/л	2,82		2,82		5,64
Концентрація в рівноважній суміші, моль/л	5,26		0,12		5,64

Далі розраховуємо вихідні концентрації водню $n_{\text{в}}(\text{H}_2)$ та йоду $n_{\text{в}}(\text{I}_2)$, як суму молей, що вступили в реакцію, і кількості молей, які залишилися в рівноважній суміші, тобто

$$n_{\text{в}}(\text{H}_2) = 5,26 + 2,82 = 8,08 \text{ моль.}$$

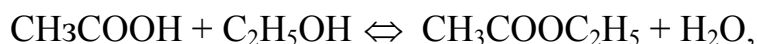
$$n_{\text{в}}(\text{I}_2) = 0,12 + 2,82 = 2,94 \text{ моль.}$$

Тепер таблиця набуває остаточного вигляду.

	H ₂	+	I ₂	⇌	2HI
Вихідна концентрація, моль/л	8,08		2,94		0
Прореагувало (утворилося), моль/л	2,82		2,82		5,64
Концентрація в рівноважній суміші, моль/л	5,26		0,12		5,64

Таким чином, вихідна концентрація H₂ дорівнює 8,08 моль/л, а вихідна концентрація йоду становить 2,94 моль/л.

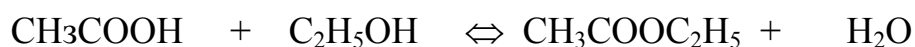
Приклад 2. Константа рівноваги такої реакції



дорівнює 4. Визначити склад реакційної суміші в стані рівноваги, якщо в 1 л розчину міститься 1 моль кислоти та 2 моль спирту.

Розв'язування. Склад рівноважної суміші знайдемо за допомогою таблиці.

Позначимо кількість молів кислоти, які прореагували, через x , тоді відповідно до правил стехіометрії кількість молів спирту, що прореагували, і кількість молів утворених продуктів реакції також будуть дорівнювати x . З урахуванням прийнятих позначень заповнюємо таблицю.



Вихідна концентрація, моль/л	1	2	0	0
Прореагувало (утворилося), моль/л	x	x	x	x
Концентрація в рівноважній суміші, моль/л	$1 - x$	$2 - x$	x	x

Стосовно передбаченої умовою задачі реакції вираз для визначення константи рівноваги буде мати такий вигляд:

$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Підставляємо в цей вираз значення величини K_p та рівноважної концентрації речовин з таблиці, а саме:

$$4 = \frac{x \cdot x}{(1 - x) \cdot (2 - x)}$$

Розв'язавши це квадратне рівняння, отримуємо такі результати: $x_1 = 3,154$, а $x_2 = 0,845$. Вочевидь, кількість кислоти, яка прореагувала, повинна перебувати в межах від 0 до 1 моль/л. Тому першу величину, що перебуває за межами цього інтервалу, потрібно відкинути. Підставивши другу величину у вираз для визначення рівноважної концентрації речовин, отримаємо склад такої рівноважної суміші: кислота $1 - 0,845 = 0,155$ моль, спирт $2 - 0,845 = 1,155$ моль, ефір і вода по 0,845 моль.

Приклад 3. П'ятихлористий фосфор дисоціює при нагріванні за таким рівнянням:



При температурі 400°C 1 моль PCl_5 перебуває в закритій посудині місткістю 10 л. До моменту досягнення рівноваги встигає продисоціювати 75 % PCl_5 . Визначити константу рівноваги реакції при цій температурі.

Розв'язування. Шляхом складання й застосування таблиці знайдемо кількість молів (молярну концентрацію) реагуючих речовин у рівноважній суміші. Для цього потрібно знати кількість молів PCl_5 , що вступили в реакцію в одному літрі суміші $C_{\text{пр}}$. За умовами задачі вона становить 75 % від вихідної концентрації ($C_{\text{в}} = \frac{n(\text{PCl}_5)}{V} = \frac{1}{10} = 0,1$ моль/л) і визначається з такої пропорції:

$$0,1 \text{ моль/л} - 100 \%$$

$$C_{\text{пр}} \text{ моль/л} - 75 \%$$

$$C_{\text{пр}} = 0,075 \text{ моль/л}$$

Отримані результати вносимо в таблицю та розраховуємо концентрацію кожної речовин в рівноважній суміші.

	PCl_5	\Leftrightarrow	PCl_3	+	Cl_2
Вихідна концентрація, моль/л	0,1		0		0
Прореагувало (утворилося), моль/л	0,075		0,075		0,075
Концентрація в рівноважній суміші, моль/л	0,025		0,075		0,075

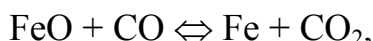
Підставляючи отримані результати у вираз для визначення константи рівноваги даної реакції, тобто

$$K_p = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]},$$

виконуємо такі обчислення:

$$K_p = \frac{0,075 \cdot 0,075}{0,025} = 0,225.$$

Приклад 4. При 1000 °С константа рівноваги такої реакції:

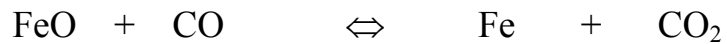


дорівнює 0,5. Розрахувати значення рівноважної концентрації CO і CO_2 , якщо вихідна концентрація кожної з речовин становить 0,05 та 0,01 моль/л відповідно, об'єм суміші дорівнює 1 л.

Розв'язування. При зазначеній температурі Fe та FeO перебувають у твердому стані, а CO і CO_2 – у газоподібному. Отже, дана реакція є гетерогенною, тому у виразі для визначення константи K_p мають фігурувати тільки значення рівноважної концентрації газоподібних речовин, тобто

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$$

Розрахувати рівноважну концентрацію CO і CO₂ можна шляхом складання й використання таблиці, позначивши в ній кількість молів CO, які прореагували, через x .



Вихідна концентрація, моль/л	0,05	0,01
Прореагувало (утворилося), моль/л	x	x
Концентрація в рівноважній суміші, моль/л	$0,05 - x$	$0,01 + x$

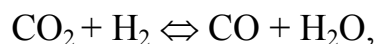
Підставляємо у вираз для обчислення K_p значення рівноважної концентрації CO та CO₂ й константи рівноваги, а саме:

$$0,5 = \frac{0,01 + x}{0,05 - x}$$

Розв'язавши це рівняння, отримуємо такий результат: $x = 0,01$. Після підстановки знайденого значення x у вираз для обчислення рівноважної концентрації (третій рядок таблиці) $[\text{CO}_2]_p = 0,01 + 0,01 = 0,02$ моль/л, а $[\text{CO}]_p = 0,05 - 0,01 = 0,04$ моль/л.

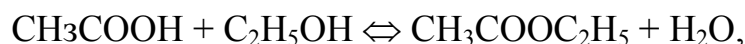
Задачі для самостійного розв'язування

1. Визначити константу рівноваги такої реакції:



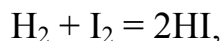
а також значення вихідної концентрації CO₂ і H₂, якщо при 930 К рівноважна суміш містить (за об'ємом) 4 % CO₂, 64 % H₂, 16 % CO, і 16 % H₂O.

2. Константа рівноваги такої реакції:



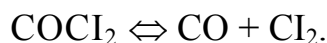
дорівнює 4. Яка кількість ефіру утвориться, коли реакційна суміш містить 115 г спирту й 45 г оцтової кислоти ?

3. Константа рівноваги такої реакції:



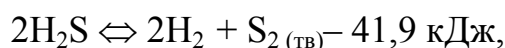
при 445 °С дорівнює 50. Скільки молів водню треба додати до 1 моля йоду, щоб його 90 % перетворилось на HI?

4. При нагріванні фосген дисоціює за таким рівнянням:



При 823 К 3 моль фосгену перебувають у закритій посудині місткістю 1,5 м³. До моменту досягнення рівноваги продисоціювало 77 % фосгену. Визначити константу рівноваги реакції дисоціації фосгену при цій температурі.

5. Унаслідок перебігу такої хімічної реакції:



було досягнуто стану рівноваги. Які фактори та в якому напрямку мають бути змінені, щоб пригнітити процес дисоціації (змістити рівновагу вліво)?

6. Наслідком перебігу такої реакції:



було досягнення стану хімічної рівноваги. У якому напрямку відбудеться зміщення рівноваги, якщо виконати такі умови:

а) збільшити температуру при незмінних значеннях концентрації реагуючих речовин;

б) зменшити об'єм суміші, не змінюючи температуру й кількість молів реагуючих речовин;

в) зменшити концентрацію азоту, залишивши без змін температуру, тиск і концентрацію водню.

Примітка: Оскільки в умові задачі передбачено одночасну зміну двох факторів, то однозначну відповідь можна дати тільки тоді, коли внаслідок зміни кожного з них окремо рівновага, реакції зміщується в одному й тому ж напрямку.

3. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

Водні розчини солей, кислот й основ проводять електричний струм, що зумовлено наявністю в них носіїв електричного заряду. Речовини, які розпадаються в розчинах на іони, називають *електролітами*.

Суть *теорії електролітичної дисоціації можна охарактеризувати таким чином:*

1. При розчиненні у воді електроліти розпадаються (дисоціюють) на позитивно й негативно заряджені іони.

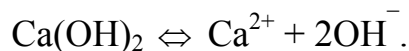
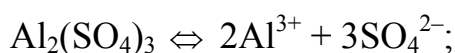
2. Під дією електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до катода, а негативно заряджені – до анода.

3. Не всі електроліти однаковою мірою розпадаються на іони. Повнота розпаду залежить від природи електроліту, його концентрації та температури.

Позитивно заряджені іони називають **катіонами**, наприклад, H^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , негативно заряджені – **аніонами**, наприклад, Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- . Процес електролітичної дисоціації відображають у вигляді хімічного рівняння, наприклад:



Процес електролітичної дисоціації солей, кислот й основ є оборотним, тобто відповідає таким реакціям:



3.1. Ступінь дисоціації електролітів

У розчинах деяких електролітів дисоціює лише частина молекул. Для кількісної характеристики повноти електролітичної дисоціації було введено поняття ступеня дисоціації.

Ступенем дисоціації (α) називають відношення числа молей речовини, яка розпалася на іони (x), до загального числа молей розчиненої речовини (n), тобто

$$\alpha = \frac{x}{n}, \quad \text{звідки} \quad x = n\alpha$$

Значення ступеня дисоціації α може перебувати в таких межах:

$$0 \leq \alpha \leq 1, \text{ або } 0 \leq \alpha \leq 100 \%.$$

3.2. Сильні та слабкі електроліти

За ступенем дисоціації в розчинах усі електроліти поділяються на дві групи: сильні та слабкі.

Сильні електроліти, розчиняючись у воді, починають розпадатися на іони, ступінь дисоціації їх дорівнює або близький до 1 і фактично не залежить від концентрації розчину. До таких електролітів відносять майже всі солі, багато мінеральних кислот, зокрема HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HMnO_4 , HClO_4 ; основи лужних і лужноземельних металів.

Слабкі електроліти під час розчинення у воді тільки частково дисоціюють на іони. До них відносять майже всі органічні та деякі мінеральні (H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HClO) кислоти, багато основ металів (основи p -, d - і f -елементів), амфотерні гідроксиди, а також NH_4OH , H_2O .

3.3. Константа дисоціації слабкого електроліту. Ступінчаста дисоціація

У розчинах слабких електролітів (коли $\alpha \ll 1$) встановлюється рівновага, тобто



де K^+ – катіон; A^- – аніон.

До характеристики цього процесу можна застосувати закон дії мас, а саме:

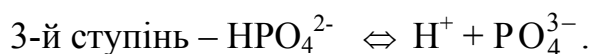
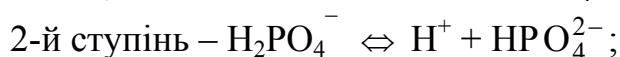
$$K_p = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}.$$

Таким чином, у застосуванні до процесу дисоціації константа рівноваги K_p називається константою дисоціації K_d .

Константа дисоціації слабкого електроліту K_d показує відношення добутку значень рівноважної концентрації іонів у розчині слабкого електроліту до рівноважної концентрації недисоційованих молекул, причому ця величина стала при даній температурі і не залежить від концентрації розчину. Вона характеризує здатність певної кислоти або основи розпадатися на іони: чим більше значення K_d , тим легше електроліт дисоціює. Таким чином, константа може слугувати критерієм для поділу електролітів на більш сильні та більш слабкі.

Слабкі багатоосновні кислоти й багатоокислотні основи, розчиняючись у воді, дисоціюють на іони **ступінчато**, не відразу, послідовно віддаючи в розчин 1–2 або більше іонів H^+ або OH^- . Причому на кожному етапі встановлюється складна рівновага, у якій беруть участь протилежно заряджені іони розчинів цих речовин.

Наприклад, трьохосновна ортофосфорна кислота дисоціює в такій послідовності:

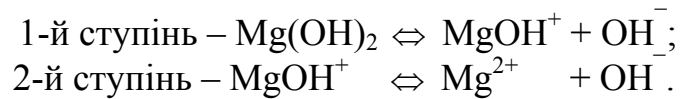


На кожному ступені рівноважного стану існує власна константа дисоціації, значення якої зменшується в процесі дисоціації від першого до останнього ступеня, а саме:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3}; \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,4 \cdot 10^{-13}.$$

Дисоціація двоокисотної основи магній гідроксиду відбувається таким чином:



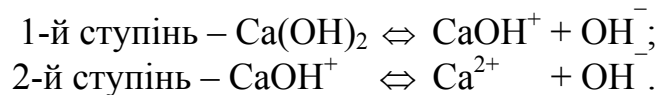
Константа дисоціації набуває такого вигляду:

$$K_1 = \frac{[\text{MgOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Mg(OH)}_2]}; \quad K_2 = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{MgOH}^+]}$$

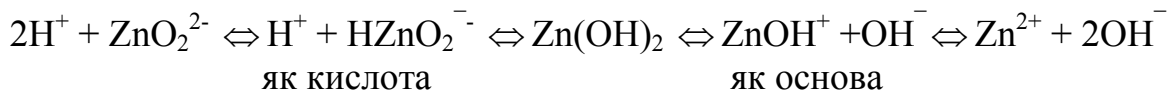
3.4. Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Написати реакції електролітичної дисоціації таких речовин: Ca(OH)_2 , Zn(OH)_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaHCO_3 , $\text{FeOH(NO}_3)_2$, H_2S .

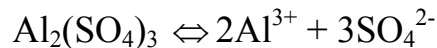
Розв'язування. Дисоціація двокислотної основи кальцій гідроксиду відбувається таким чином:



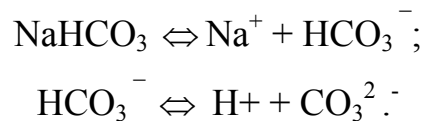
Амфотерні гідроксиди є важкорозчинними сполуками. Їхня дисоціація відбувається у двох напрямках:



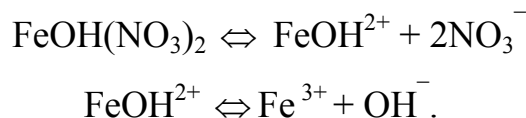
Середні солі, розчинні у воді, являють собою сильні електроліти, тому їх дисоціація відбувається відразу до кінця, а саме:



Кислі солі дисоціюють ступінчасто, причому протягом другого ступеня дисоціація майже не йде, тобто

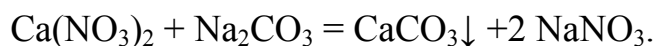


Основні солі також дисоціюють ступінчасто, а саме:

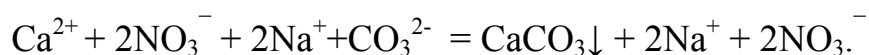


Приклад 2. Написати реакції взаємодії в молекулярному й іонному вигляді між $\text{Ca(NO}_3)_2$ і Na_2CO_3

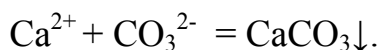
Розв'язування. Запишемо рівняння реакції в молекулярному вигляді, а саме:



Для написання реакції в іонному вигляді необхідно, щоб розчинні речовини були іонами, а важкорозчинні – молекулами. Із цією метою скористаємось таблицею розчинності речовин, тоді



Виключаємо однакові іони з лівої та правої частин рівняння й отримуємо його в іонному вигляді, тобто

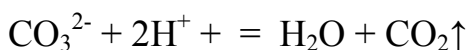
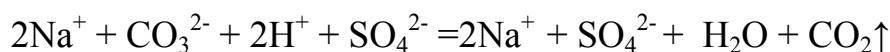


Приклад 3. Написати рівняння таких реакції у молекулярному та іонному вигляді:

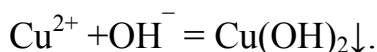
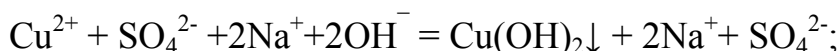
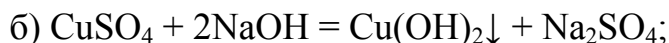
а) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$; в) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$; г) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$.

Які з цих реакцій відбуваються до кінця ?

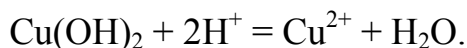
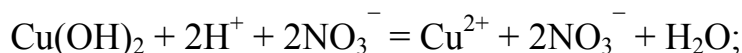
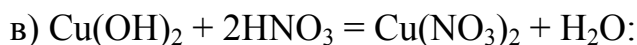
Розв'язування. а) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$



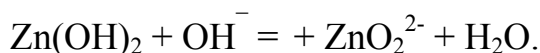
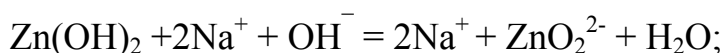
Ця реакція проходить до кінця, оскільки її наслідком є утворення газоподібної речовини CO_2 .



Реакція відбувається до кінця, тому що іони Cu^{2+} і OH^- утворюють важкорозчинну сполуку $\text{Cu}(\text{OH})_2$.



Реакція проходить до кінця за рахунок розчинення осаду в кислоті й утворення слабого електроліту – води.



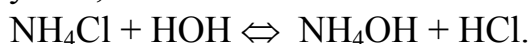
У цій реакції амфотерний гідроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ взаємодіє з лугом, утворюючи натрій цинкату й води.

4. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

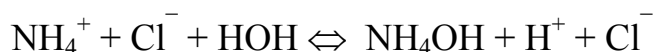
Гідролізом солі називається хімічна взаємодія іонів розчинної солі з іонами H^+ і OH^- води, яка супроводжується зміною рН розчину. Гідроліз – це окремий випадок загального явища, яке називається *сольволізом*.

Реакція гідролізу зворотна реакції нейтралізації. Гідроліз посилюється з розбавленням розчину і підвищенням температури. Залежно від того, від яких кислоти та основи утворена сіль, можливі різні випадки її гідролізу. Розглянемо ці випадки.

а) Сіль, утворена сильною кислотою та однокислотною слабкою основою, гідролізується в один ступінь, тобто



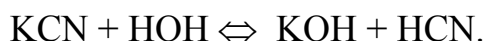
Іонний вигляд реакції такий:



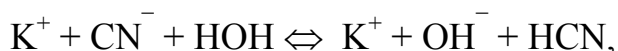
або $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \Leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$, $\text{pH} < 7$,

причому іони Гідрогену, отримані внаслідок гідролізу, створили кисле середовище.

б) Сіль, утворена сильною основою та одноосновною слабкою кислотою, гідролізується також в один ступінь, а саме:

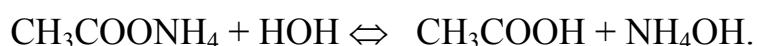


В іонній формі реакція виглядає таким чином:

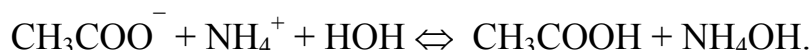


Надлишкові іони OH^- , що виникли внаслідок гідролізу, створили лужне середовище.

в) Сіль, утворена слабкою основою та слабкою кислотою, гідролізується двобічно: з водою реагують і катіони, і аніони солі, тобто



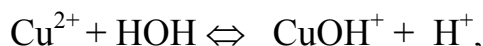
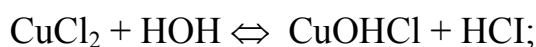
Іонний вигляд реакції такий:



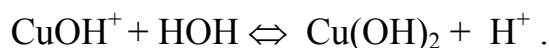
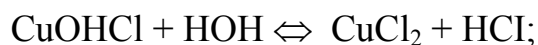
При цьому утворюються малодисоційовані слабкі кислоти й малорозчинні слабкі основи. Залежно від значень констант дисоціації, утворених при гідролізі слабких кислот і основ, розчини солей цього типу можуть мати слабкокислоу, слабколужну або близьку до нейтральної реакцію.

г) Сіль, утворена багатоосновною слабкою кислотою, наприклад Na_2CO_3 або багатокислотною слабкою основою CuCl_2 , гідролізується в декілька ступенів. Реакція гідролізу слабшає з кожним ступенем.

Наприклад, CuCl_2 гідролізує сильніше на першому ступені, тобто

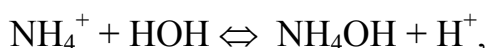


на відміну від гідролізу впродовж другого ступеня, а саме:



Кількісно гідроліз солі можна оцінити, визначивши *ступінь гідролізу*, який дорівнює відношенню концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації, а також через *константу гідролізу* K_r , що являє собою константу рівноваги реакції гідролізу.

Наприклад, для характеристики такої реакції:



згаданий показник набуває такого значення:

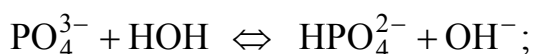
$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Константа гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою (або основою) і сильною основою (або кислотою), дорівнює частці, отриманій від ділення іонного добутку води K_v на константу дисоціації кислоти $K_{\text{д.кисл}}$ (або основи $K_{\text{д.осн}}$), тобто

$$K_r = \frac{K_v}{K_{\text{д.кисл(осн)}}}.$$

Приклад. Складіть рівняння гідролізу солей K_3PO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KCl . Як змінюється рН під час розчинення у воді цих речовин?

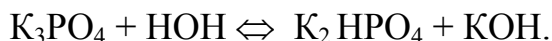
Розв'язування. 1. Гідроліз K_3PO_4 відбувається ступінчасто (за трьома ступенями), причому переважно протягом першого ступеня, тому розглядаємо тільки його. У цій солі гідролізується слабкий іон PO_4^{3-} . Отже, рівняння гідролізу можна записати в скороченому іонному вигляді, тобто



а також в повному іонному вигляді:

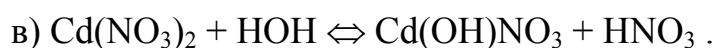


Повний молекулярний вигляд рівняння реакції гідролізу такий:

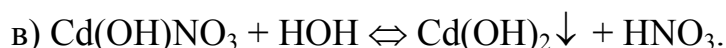
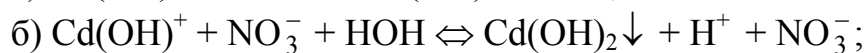
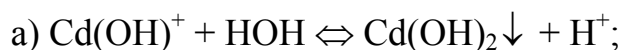


2. Гідроліз $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ відбувається ступінчасто в основному під час першого ступеня з утворенням основної солі. Запишемо рівняння реакцій, що супроводжують гідроліз.

Перший ступінь:



Другий ступінь:



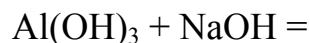
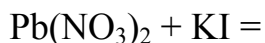
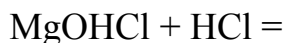
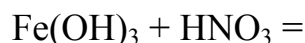
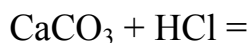
Унаслідок гідролізу концентрація іонів Гідрогену H^+ перевищує концентрацію гідроксид-іонів OH^- , отже, $\text{pH} < 7$.

3. Сіль KCl утворена сильною кислотою і сильною основою і тому гідролізу не піддається, отже, $\text{pH} = 7$.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Складіть рівняння дисоціації на іони таких речовин: H_2SO_3 , HClO_4 , $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2HPO_4 , AlCl_3 , CuOHNO_3 .

2. Запишіть у молекулярному й іонному вигляді рівняння реакції взаємодії між такими речовинами:



3. Визначте, які з перелічених далі солей гідролізуються, складіть рівняння їх гідролізу в молекулярному та іонному вигляді: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaBr , BaCl_2 , CuSO_4 , Na_3PO_4 .

Єгоров Павло Олексійович
Нетяга Ольга Борисівна
Тарасова Ганна Володимирівна

ХІМІЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
до самостійного розв'язування задач з дисципліни
студентами всіх напрямів підготовки

Редактор О.Н. Ільченко

Підп. до друку 06.07.2015. Формат 30x42/4.
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 1,5.
Обл.-вид. арк.1,7. Тираж 50 пр. Зам. № .

ДВНЗ «Національний гірничий університет»
49005, м. Дніпропетровськ, просп. К. Маркса, 19