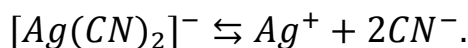


Примеры решения задач

1. $K_{\text{н}}$ иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,4 \cdot 10^{-20}$. Рассчитайте концентрацию ионов серебра в 0,05М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN, если иона $K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,4 \cdot 10^{-20}$.

Решение.

Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



В присутствии избытка ионов CN^- , создаваемого в результате диссоциации KCN ($\alpha = 1$), это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN^- , образовавшихся при вторичной диссоциации, можно пренебречь.

Тогда $c(\text{CN}^-) = c(\text{KCN}) = 0,01$ моль/л.

Концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли – 0,05 моль/л.

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,4 \cdot 10^{-20};$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{CN}^-]^2};$$

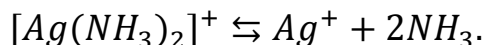
$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,4 \cdot 10^{-20} \cdot 0,05}{(0,01)^2} = 7 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c(\text{Ag}^+) = 7 \cdot 10^{-18}$ моль/л.

3. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в растворе хлорида диамминсеребра(I) с концентрацией 0,03 моль/л объемом 750 мл. Раствор содержит аммиак в концентрации 0,1 моль/л.

Решение.

Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



В присутствии избытка ионов NH_3 количеством ионов NH_3 , образовавшихся в результате вторичной диссоциации комплексного иона, можно пренебречь, тогда $[\text{NH}_3] = c(\text{NH}_3) = 0,1$ моль/л.

Концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли — 0,03 моль/л.

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2)^+]}; [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2};$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{5,89 \cdot 10^{-8} \cdot 0,03}{0,1^2} = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

$$\begin{aligned} m(\text{Ag}^+) &= M(\text{Ag}^+) \cdot V \cdot [\text{Ag}^+] \\ &= 108 \text{ г/моль} \cdot 0,75 \text{ л} \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\text{Ответ: } m(\text{Ag}^+) = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Анализ воды показал, что в ней содержатся гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 1386 мг, хлорид кальция CaCl_2 массой 610 мг, хлорид натрия NaCl массой 480 мг. Объем воды составил 5 л. Определите общую жесткость J_0 , карбонатную $J_{\text{к}}$, некарбонатную $J_{\text{нк}}$.

Решение.

Общая жесткость воды J_0 – это суммарная концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , выраженная в ммол-экв/л:

$$J_0 = \frac{m_1}{M_{\text{э}1} \cdot V} + \frac{m_2}{M_{\text{э}2} \cdot V} + \dots,$$

где m_1, m_2 – массы катионов $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ в воде или соответствующих им солей;

$M_{\text{э}1}, M_{\text{э}2}$ – молярные массы эквивалентов катионов $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ или соответствующих им солей (г/моль);

V – объем воды, л.

Молярные массы солей, обуславливающих жесткость воды:
 $M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 162,1$ г/моль; $M(\text{CaCl}_2) = 111,0$ г/моль.

$$M_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M, \text{ где } f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{2}.$$

Общую жесткость воды можно рассчитать по формуле:

$$Ж_0 = \frac{m(Ca(HCO_3)_2)}{M_э \cdot V} + \frac{m(CaCl_2)}{M_э \cdot V} = \frac{1386}{81 \cdot 5} + \frac{610}{55,5 \cdot 5} = 5,5 \text{ ммоль} - \text{экв/л.}$$

Карбонатная жесткость — часть $Ж_0$, обусловленная содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния:

$$Ж_к = \frac{m(Ca(HCO_3)_2)}{M_э \cdot V} = \frac{1386}{81 \cdot 5} = 3,5 \text{ ммоль} - \text{экв/л.}$$

Некарбонатная жесткость $Ж_{нк}$ обусловлена содержанием в ней соли хлорида кальция:

$$Ж_{нк} = \frac{m(CaCl_2)}{M_э \cdot V} = \frac{610}{55,5 \cdot 5} = 2,2 \text{ ммоль} - \text{экв/л.}$$

Ответ: жесткость общая равна 5,5 ммоль-экв/л, карбонатная — 3,42 ммоль-экв/л, некарбонатная — 2,2 ммоль-экв/л.

4. Рассчитайте титр раствора, полученного растворением 0,5 г NaCl в 500 мл воды ($\rho_{(p-pa)} = 1 \text{ г/мл}$).

Решение.

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{(p-pa)}(\text{мл})};$$

$$m(H_2O) = \rho(H_2O) \cdot V(H_2O) = 500 \text{ г};$$

$$m(p - pa) = m(H_2O) + m(NaCl) = 500 + 0,5 = 500,5 \text{ г};$$

$$V(p - pa) = \frac{m}{\rho} = 500,5 \text{ мл};$$

$$T(NaCl) = \frac{0,5 \text{ г}}{500,5 \text{ мл}} = 0,00099 \text{ г/мл.}$$

Ответ: $T(NaCl) = 0,00099 \text{ г/мл.}$

5. В дистиллированной воде растворили 2,52 г кристаллической щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). Вычислите молярную концентрацию щавелевой кислоты в полученном растворе, если его объем равен 200 мл.

Решение.

$$c(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(\text{л})} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V(\text{мл})};$$

$$c(\text{щ. к.}) = \frac{2,52 \text{ г} \cdot 1000}{126 \text{ г/моль} \cdot 200 \text{ мл}} = \frac{2,52 \text{ г}}{126 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c(\text{щ. к.}) = 0,1 \text{ моль/л.}$

6. Вычислите растворимость (s) сульфата бария, если константа растворимости $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение.

Для бинарных электролитов $K_s = s^2$,

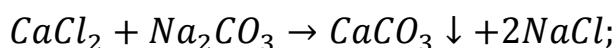
где s – молярная концентрация насыщенного раствора;

$$s(\text{BaSO}_4) = \sqrt{K_s(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Ответ: растворимость сульфата бария составляет $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$

7. Смешали два раствора: CaCl_2 и Na_2CO_3 . Концентрация солей в каждом растворе равна 0,001 моль/л. Объемы смешиваемых растворов равны между собой. Образуется ли осадок при сливании данных растворов?

Решение.



$\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} \rightleftharpoons \text{Ca}_{\text{р-р}}^{2+} + \text{CO}_{3(\text{р-р})}^{2-}$ – гетерогенное равновесие.

Условием образования осадка является соотношение $\Pi_c > K_s$, где Π_c – произведение концентраций ионов малорастворимого электролита, а K_s – константа растворимости (справочная величина).

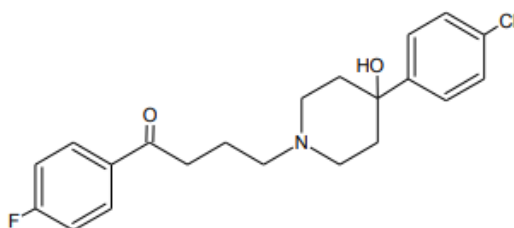
$$K_s(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9};$$

$$\Pi_c = \frac{0,001}{2} \cdot \frac{0,001}{2} = 2,5 \cdot 10^{-7};$$

Ответ: так как $\Pi_c > K_s$, то осадок CaCO_3 образуется.

8.

ЭТАЛОН РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

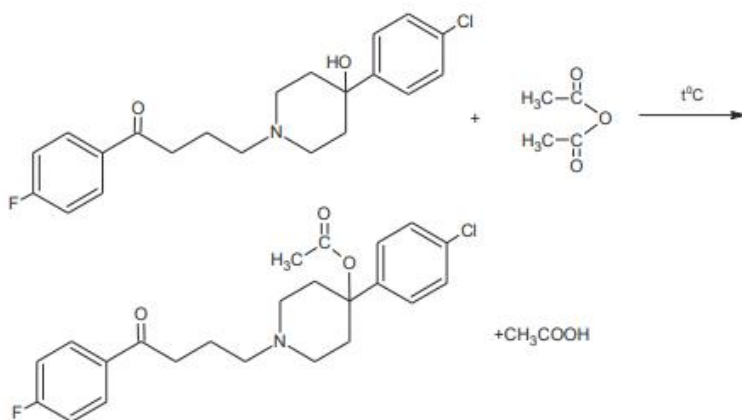


Лекарственное вещество органической природы смешанного ряда: гетероциклического, ароматического, алифатического. Содержит в структуре несколько функциональных групп: третичный спиртовый гидроксил, ковалентно связанные атомы галогенов и карбонильную группу.

Исходя из структуры, можно предположить, что лекарственное вещество твердое по агрегатному состоянию, белого цвета, так как в молекуле отсутствуют хромофорные группы, придающие соединению характерное окрашивание.

Лекарственное вещество не будет растворяться в воде, поскольку углеводородные радикалы и атомы галогенов придают молекуле гидрофобные свойства.

При испытании на подлинность из всех возможных химических реакций выбирают такие, которые обладают аналитическим эффектом. Для третичного спиртового гидроксила наиболее подходящей будет реакция О-ацилирования, в результате которой образуется сложный эфир с характерной температурой плавления. Скорость реакции ацилирования третичного спирта невысокая, так как гидроксильная группа экранирована хлорфенильным радикалом. Для получения сложного эфира требуются особые условия: высокая температура, катализатор пиридин и сильный ацилирующий агент уксусный ангидрид.



Образующийся сложный эфир не растворяется в воде, его отфильтровывают, высушивают до постоянной массы и определяют температуру плавления.

Количественный анализ лекарственного вещества можно осуществить по атомам хлора или фтора. Метод ацетилирования, характерный для спиртов, не используется из-за невысокой скорости реакции ацилирования третичных спиртов. Таким методом определяют только первичные и вторичные спирты.