

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ»

Т. Л. Луканина
Т. Т. Овчинникова

Общая химия в комплексной
химической переработке
древесины

Классификация неорганических соединений.
Строение вещества. Растворы.

(для самостоятельной работы студентов I курса)
Учебное пособие

Санкт–Петербург
2013

ВВЕДЕНИЕ

В основе теории комплексной химической переработки древесины лежат законы общей и неорганической химии. Изучение законов невозможно без знания элементарных понятий о классах неорганических веществ, их строении, и теории растворов.

В последние 10–15 лет наблюдается резкое падение знаний у абитуриентов, поступающих в профильные вузы, именно в области химии, что связано с отсутствием данного предмета в некоторых школах и перераспределением школьной нагрузки на другие предметы.

Несмотря на огромное количество литературы по химии как на бумажных носителях, так и в интернет - источниках, абитуриенты и студенты первых курсов часто теряются в их выборе. Этому немало способствует сложный язык изложения материала, включающий в себя понятия, давно ими забытые или проигнорированные в курсе средней школы. Настоящее пособие является, отчасти, адаптированным к этим обстоятельствам и включает в себя алфавитный указатель используемых в данном пособии терминов, а также список новых понятий и определений с пояснениями. Кроме того, в тексте даются сноски, где указываются первоисточники, позволяющие вдумчивым студентам более детально и на более высоком уровне овладеть конкретной темой в изучении предмета.

Пособие предназначено для студентов всех специальностей, имеющих отношение к целлюлозно-бумажному производству. Показана связь теоретических основ и законов химии с процессами комплексной химической переработки древесины и целлюлозы.

Изучение курса обязательно сопровождается выполнением упражнений и решением задач, что необходимо для прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

В процессе изучения химии студенты должны выполнить несколько индивидуальных заданий по следующим темам курса: классификация неорганических соединений, строение вещества, растворы. В конце пособия даются ссылки на используемую литературу [1 – 10]. Каждая тема может содержать один или несколько разделов, в которые входят также: закон эквивалентов и способы выражения концентраций растворов, строение атома и химическая

связь. Темы сопровождаются краткими теоретическими пояснениями к выполнению заданий, также со ссылками на литературные источники.

Номер варианта определяет преподаватель. Таблицы вариантов заданий для индивидуальной самостоятельной работы приводятся в конце пособия.

При решении задач рекомендуется соблюдать следующие правила выполнения:

1. В соответствии с текстом задачи записать краткое условие.
2. Условие задачи дополнить физико–химическими константами, необходимыми для расчета.
3. Указать искомую величину.
4. Составить необходимые пропорции и вывести формулы для расчета.
5. Подставить численные значения в расчетную формулу и выполнить расчет искомой величины.
6. Записать ответ задачи.

Задания необходимо выполнять в специальной тетради для индивидуальной самостоятельной работы или на отдельных двойных листах, в зависимости от требований преподавателя. Если задание не зачтено, необходимо отдельно выполнить работу над ошибками, в виде отдельного раздела, озаглавив его: «Работа над ошибками к разделу №...», и там внести исправления. Исправленное задание вновь сдается на проверку вместе с оригиналом, содержащим замечания преподавателя.

К сдаче зачетов и экзаменов допускаются студенты, выполнившие все индивидуальные задания.

1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСНОГО КОМПЛЕКСА

ДРЕВЕСИНА – сложный многокомпонентный материал, на 99 % состоящий из органических веществ и имеющий в своем составе огромное количество химических соединений. Среди них основная доля (>70 %) принадлежит органическим веществам, от 10 до 25 %

связанной влаги (воды)¹ и менее 5 % приходится на **ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА**².

Кроме органических веществ, в древесине есть минеральные соединения, дающие при сгорании золу³ – остаток, получаемый при прокаливании древесины при 600 °С, количество которого колеблется в пределах 0,2–1,7 %. Зола – это несгораемая часть из минеральных примесей травянистых растений или древесины при их полном сгорании.

В состав золы входят, главным образом, соли **ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**. В золе из древесины сосны, ели и березы содержится свыше 40 % солей кальция, свыше 20 % солей калия и натрия и до 10 % солей магния. Часть золы (10 – 25 %) растворима в воде (главным образом, щелочи – поташ и сода). В прежнее время поташ K_2CO_3 , употребляемый в производстве хрусталя, жидкого мыла и других веществ, добывали из древесной золы. Зола от коры содержит больше солей кальция (до 50 % у ели), но меньше солей калия, натрия и магния. Соотношение полезных веществ зависит от сырья: в золе виноградной лозы, ботве картофеля и стеблях подсолнечника – до 40 % калия. В золе древесных пород около 30 % кальция, в золе хвойных – до 7 % фосфора.

Золу можно использовать как известковое удобрение для снижения кислотности.

В целом, элементный состав древесного вещества у различных пород древесины практически одинаков: 49...50 % углерода, 43...44 % кислорода, около 6 % водорода и 0,1...0,3 % азота, по от-

¹ По степени влажности различают древесину свежесрубленную, имеющую влажность 35 % и выше; воздушно-сухую с влажностью 15-20 %; комнатно-сухую с влажностью 8-13 %, а также мокрую, влажность которой больше, чем у свежесрубленной древесины, и может быть > 100 %. В последнем случае этот показатель характеризует водоудержание.

² Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). Пер. с англ. // под ред. А.А. Леоновича. – М., 1988; Перельгин Л.М. Древесиноведение – М., 1969; Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. – М., 1986.

³ У отдельных пород (саксаула, ядра фисташки) количество золы достигает 3 – 3,5 %. У одной и той же породы количество золы зависит от части дерева, положения в стволе, возраста и условий произрастания. Больше золы дают кора и листья; так, стволовая древесина дуба дает 0,35 %, листья – 3,5 % и кора – 7,2 % золы. Древесина ветвей содержит золы больше, чем древесина ствола; например, ветви березы и ели дают при сгорании 0,64 и 0,32 % золы, а стволовая древесина – 0,16 и 0,17 % золы. Древесина верхней части ствола дает золы больше, чем нижняя; это указывает на большое содержание золы в древесине молодого возраста; так, древесина бука в возрасте 10, 20 и 50 лет давала при сгорании 0,56; 0,46 и 0,36 % золы.

ношению к массе абсолютно сухой древесины. В таблице (ниже) приведен химический состав золы некоторых пород древесины.

Помимо компонентов древесины, неорганические вещества участвуют в производстве целлюлозы – это, так называемый, варочный раствор, в анализе сырья и материалов для производства бумаги и т.п.

Порода	Зола	Состав золы, % от массовой доли компонентов древесины						
		K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂
Сосна	0, 29	0, 04	0, 01	0, 03	0, 14	0, 02	0, 01	0, 04
Дуб	0, 51	0, 05	0, 02	0, 02	0, 37	0, 03	0, 01	0, 01
Бук	0, 55	0, 09	0, 02	0, 06	0, 31	0, 03	0, 01	0, 03
Береза	0, 26	0, 03	0, 02	0, 02	0, 15	0, 02	0, 01	0, 01

Таким образом, чтобы иметь представление о минеральных составляющих, участвующих в переработке древесины, необходимо ознакомиться с **КЛАССИФИКАЦИЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (ПРИЛОЖЕНИЕ 1)**.

Наиболее доступно и понятно эта тема изложена С.Т. Жуковым⁴. Все, имеющиеся в природе, вещества подразделяются на простые (металлы, неметаллы и полуметаллы) и сложные.

Согласно классификации, разработанной выдающимися химиками XVIII–XIX вв. Антуаном Лораном Лавуазье, Михаилом Васильевичем Ломоносовым, Йёнсом Якобом Берцелиусом, Джоном Дальтоном, сложные неорганические вещества подразделяются на четыре основных класса: **оксиды, основания и кислоты** (иногда, под общим названием – гидриды) и соли.

1.1. Классификация неорганических соединений

Оксидами называются сложные соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород. Оксиды бывают *основные*, т.е. образованные типичными металлами (Na₂O, CaO, CuO, FeO), *кислотные*, образованные неметаллами (SO₃, N₂O₅, CO₂), *амфотерные*, образованные амфотерными металлами со степенью окисления 2÷4 (ZnO, Al₂O₃, SnO₂) и *не образующие со-*

⁴ <http://www.alhimik.ru/teleclass/content.shtml> Он -line учебник С. Т. Жукова, предлагаемый интернет – ресурсом МИТХТ им. М.В. Ломоносова для подготовки к ЕГЭ и студентам-первокурсникам.

лей (CO, N₂O, NO).

Кислотным оксидам соответствуют кислоты - сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы водорода и анионы кислотного остатка:



Кислоты классифицируются по:

основности: на одно-, двух-, трех и т.д.;

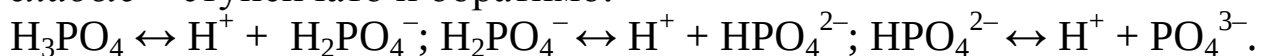
содержанию кислорода: *кислородсодержащие и бескислородные* (H₃PO₄, H₂S);

способности к *диссоциации*⁵: *сильные и слабые электролиты*.

К *сильным* относят такие, которые имеют *константу диссоциации* больше 10⁻² (**ПРИЛОЖЕНИЕ 2**). Причем *сильные* диссоциируют в одну ступень и необратимо:



слабые – ступенчато и обратимо:

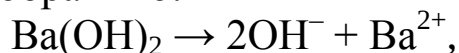


Основным оксидам соответствуют основания – сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы металла и OH⁻: KOH → K⁺ + OH⁻ или Cu(OH)₂ ↔ Cu²⁺ + 2OH⁻.

Основания классифицируются по:

кислотности на одно-, двух-, трех... и т.д.;

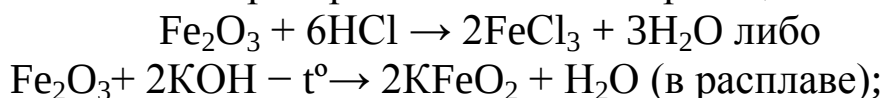
способности к диссоциации: *сильные электролиты и слабые электролиты*. Причем *сильные*, так же, как и кислоты, диссоциируют в одну ступень и необратимо:



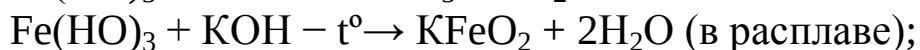
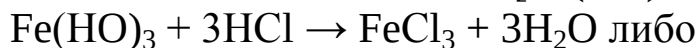
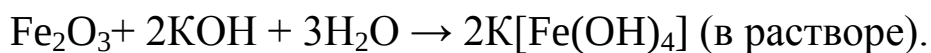
а *слабые* – ступенчато и обратимо:



Амфотерным оксидам соответствуют **АМФОТЕРНЫЕ гидроксиды**. Все амфотерные основания – слабые электролиты и диссоциируют обратимо и ступенчато. Амфотерные соединения характеризуются проявлениями кислотных и основных свойств в зависимости от партнера по химической реакции:



⁵В случаях, когда речь идет о диссоциации в водных растворах, в пособии подразумеваются сильно разбавленные растворы.



Реакции взаимодействия между кислотой и основанием, в результате которых происходит образование соли и воды, называются **РЕАКЦИЯМИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ**.

Соли – сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы металла и анионы кислотного остатка. Поскольку все соли являются сильными электролитами, они диссоциируют необратимо и в одну ступень: $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$.

Если в реакции участвуют вещества в эквимольных соотношениях, то образуются *средние соли*. При избытке одного из компонентов (кислоты или основания) могут образоваться кислые или основные соли. *Кислые соли* образуются при недостатке основания и содержат незамещенные ионы H^+ (FeHSO_4 – гидросульфат железа (III)). *Основные соли* образуются при недостатке кислоты и содержат незамещенные OH^- (FeOHCl – гидроксохлорид железа (II)).

1.2. Номенклатура неорганических соединений

В настоящем пособии приводятся основные сведения о номенклатуре неорганических соединений.

Существуют два вида номенклатуры для названий отдельных классов соединений. Традиционная номенклатура принята для обычных распространенных кислот, таких как: серная, соляная, азотная. Систематическая номенклатура принята для менее распространенных, содержащих кислотообразующие элементы с переменной степенью окисления, например, тетраоксохлорат (VII) водорода, или хлорная кислота (HClO_4); гептаоксотетраборат (III) водорода ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$), или борная кислота; гептаоксодисульфат (VI) водорода, или дисерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) и т.п. (**ПРИЛОЖЕНИЕ 3**): т.е. систематические названия кислот составляются, начиная с латинского названия последнего индекса (ди – 2, три – 3, тетра – 4 и т.д.), затем идет латинское название кислорода (оксо–), затем снова латинское название индекса, латинское название центрального атома в кислоте с указанием валентности и заканчивается названием катиона (водорода).

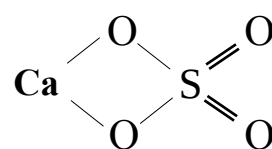
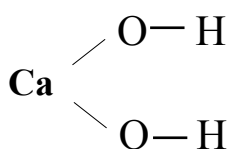
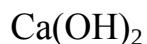
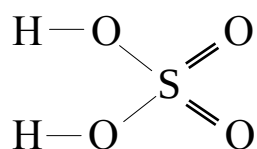
В названиях оснований преимущество отдается чаще всего систематическим названиям (гидроксид железа (II), гидроксид натрия и т. д.). Систематические названия оксидов применяются чаще для обозначения димеров, таких как P_4O_{10} – декаоксидтетрафосфора, традиционные – для обозначения распространенных оксидов: P_2O_5 – оксид фосфора (V). Для обозначения солей традиционных кислот используются традиционные названия, для малораспространенных – систематические (гидрокарбонат калия – $KHCO_3$, пероксодисульфат (VI) калия – $K_2S_2O_6(O_2)$, соответственно, и т. д.). Более детально номенклатура химических соединений рассмотрена в учебнике [1].

1.3. Графические формулы

Графические формулы солей в действительности не отвечают настоящей форме молекулы, однако умение их составлять помогает лучше понять последовательность соединения атомов в молекуле, установить число связей данного атома, а также определить кратность этих связей (одинарные, двойные или тройные). Полученный навык поможет в дальнейшем научиться правильно строить формулы органических молекул.

Суть построения графических формул заключается в том, что, во-первых, число связей данного элемента в молекуле в точности должно соответствовать его *ВАЛЕНТНОСТИ*. Во-вторых, один элемент соединяется с другим элементом или с водородом (в кислородсодержащих молекулах) через кислород. В-третьих, кислород в молекулах всегда двухвалентен, а водород одновалентен. В-четвертых, в молекулах рядом могут стоять максимум два кислорода, причем такая последовательность характерна только для соединений, содержащих пероксидную группировку – O – O –.

ПРИМЕР 1:



Для построения графической формулы соли более сложного строения можно применить следующий прием.

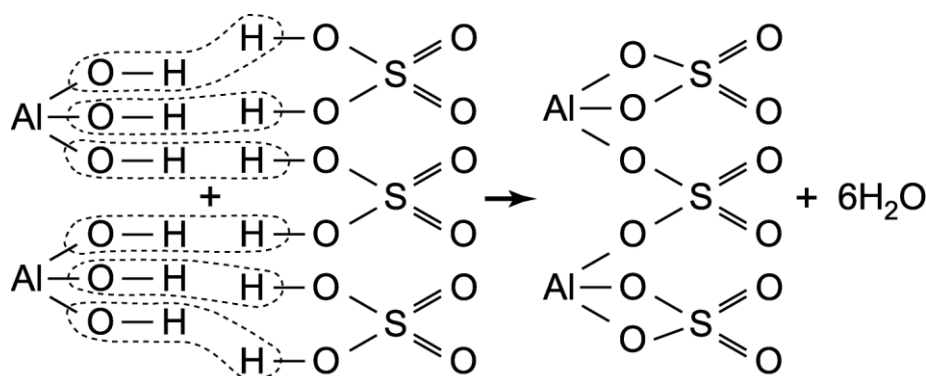
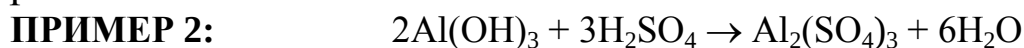
1. Составляется *УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ*, и расстав-

ляются коэффициенты.

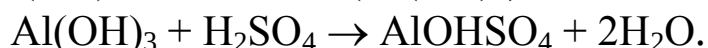
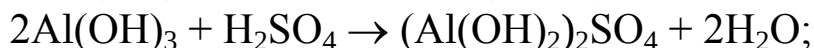
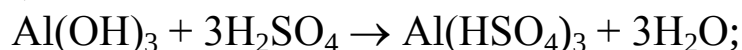
2. Данное уравнение записывается в графической форме, причем количество молекул изображается в соответствии с уравнением.

3. Удаляется нужное количество молекул воды (в соответствии с уравнением).

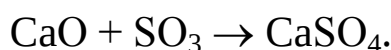
4. Оставшиеся после удаления воды связи соединяются с образованием соли.



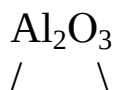
Аналогичным образом можно построить любые кислые или основные соли, соответственно:



Соли можно получить как при *РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ*, так и при взаимодействии основных и кислотных оксидов

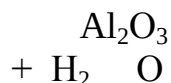


Каждому основному оксиду соответствует основание. Каждому кислотному оксиду соответствует кислота. Амфотерному оксиду соответствуют и кислота, и основание:



кислота - $\text{HAlO}_2 \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ - основание

Непосредственно с водой вступают в реакцию только растворимые оксиды, при этом может образоваться кислота или основание. Определить эмпирическую формулу кислоты по ее оксиду можно, прибавив воду к данной молекуле оксида, «в столбик».

ПРИМЕР 3:

Причем, сокращать индексы допускается только в неорганических молекулах.

Соответственно, получить формулу оксида по известной формуле кислоты можно достаточно легко, определив предварительно *СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ*. При этом учитывается, что водород имеет в большинстве случаев степень окисления +1, а кислород –2. Кроме того, сумма степеней окисления элементов в молекуле всегда равна 0.

ПРИМЕР 4:

Если требуется составить формулу оксида хрома, соответствующую дихромовой кислоте – $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимо сначала определить степень окисления иона хрома. Для этого можно составить простейшее уравнение, где x – степень окисления хрома: $\text{H}_2^+\text{Cr}_2^x\text{O}_7^{-2}$ или $2(+1) + 2x + 7(-2) = 0$. Решая его, определим, что $x = +6$.

Таким образом, поскольку молекула оксида хрома $\text{Cr}_x^{+6}\text{O}_y^{-2}$ должна быть нейтральна, число положительных зарядов должно быть равно числу отрицательных, т. е. $6 \cdot x = 2 \cdot y$. Наименьшее общее кратное равно 6, следовательно, $6 \cdot 1 = 2 \cdot 3$, откуда формула имеет вид $\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_6^{-2}$ или CrO_3 .

Итак, в состав древесной золы различных пород древесины и растений входят преимущественно соли: карбонаты, ортофосфаты и сульфаты вышеуказанных металлов, а также малорастворимые гидроксиды кальция, магния, железа и др.

Задания к разделу 1

Предлагаемый перечень заданий составлен исключительно с целью отработки навыка написания эмпирических и графических формул кислот, оснований и солей по их названию. В реальности, многие из указанных реакций нейтрализации не протекают, а полученные продукты малоустойчивы или разлагаются. При выполнении задания, следует придерживаться лишь основных правил, а не пытаться искать в литературе истинные продукты взаимодействия некоторых кислот и оснований или ссылаться на их отсутствие. Предполагается также, что основность кислоты соответствует числу атомов водорода.

⁶ Мета - греческий предлог μετά (через, за, расположение между чем-либо) в химии означает «мало» (в нашем случае, 1 молекула воды).

Химические свойства этих веществ изучаются позднее в разделах «Свойства неорганических соединений» студентами инженерно-экологического факультета или «Дополнительные главы химии» студентами химико-технологического факультета.

Составить реакции всех возможных солей. Полученные соли называть. Написать их графические формулы:

1. Сернистая кислота + гидроксид хрома (III).
2. Серная кислота + гидроксид магния.
3. Селеновая кислота + гидроксид алюминия.
4. Хромовая кислота + гидроксид железа (III).
5. Угольная кислота + гидроксид натрия.
6. Ортофосфорная кислота + гидроксид калия.
7. Дифосфорная кислота + гидроксид цезия.
8. Марганцовая кислота + гидроксид никеля (III).
9. Азотистая кислота + гидроксид висмута (III).
10. Азотная кислота + гидроксид железа (III).
11. Сероводородная кислота + гидроксид магния.
12. Хлороводородная кислота + гидроксид олова (IV).
13. Хлорная кислота + гидроксид железа (III).
14. Ортомышьяковая кислота + гидроксид калия.
15. Сероводородная кислота + гидроксид бария.
16. Метакремниевая кислота + гидроксид стронция.
17. Хлорноватистая кислота + гидроксид хрома.
18. Ортокремневая кислота + гидроксид калия.
19. Дисерная кислота + гидроксид кадмия (II).
20. Дихромовая кислота + гидроксид висмута (III).
21. Оловянная кислота + гидроксид стронция.
22. Марганцовистая кислота + гидроксид железа (II).
23. Борная кислота + гидроксид бария.
24. Метафосфорная кислота + гидроксид никеля (III).
25. Хлорноватистая кислота + гидроксид алюминия.
26. Дифосфорная кислота + гидроксид кобальта (III).
27. Ортосурьмяная кислота + гидроксид бария.
28. Марганцовая кислота + гидроксид висмута (III).
29. Хлорная кислота + гидроксид никеля (III).
30. Азотистая кислота + гидроксид железа (III).
31. Сероводородная кислота + гидроксид бериллия.

32. Хлороводородная кислота + гидроксид олова (IV).
33. Азотистая кислота + гидроксид хрома (III).
34. Ортомышьяковая кислота + гидроксид аммония.
35. Селеноводородная кислота + гидроксид бария.
36. Ортокремневая кислота + гидроксид стронция.
37. Пероксодисерная кислота + гидроксид кадмия (II).
38. Хромовая кислота + гидроксид висмута (III).
39. Свинцовая кислота + гидроксид стронция.
40. Йодная кислота + гидроксид железа (III).
41. Ортосурьмяная кислота + гидроксид висмута (III).
42. Марганцовая кислота + гидроксид бария.

Написать эмпирические и графические формулы указанных солей.

Представить эти соли как продукты взаимодействия:

а) основного и кислотного оксидов; б) кислоты и основания.

43. Метафосфат алюминия, нитрит натрия.
44. Перхлорат никеля (III), селенат калия.
45. Дихромат цезия, ортоборат алюминия.
46. Бромат кальция, ортосиликат бериллия.
47. Карбонат алюминия, ортофосфат рубидия.
48. Антимонат кальция, хлорат висмута (III).
49. Нитрит железа (III), перманганат магния.
50. Дисульфат стронция, тетраборат натрия.
51. Метаалюминат калия, сульфит кальция.
52. Гипоиодит алюминия, перманганат калия.
53. Хлорат натрия, нитрит меди (II).
54. Ортоарсенат натрия, метасиликат алюминия.
55. Метаборат натрия, сульфат никеля (III).
56. Хромит цезия, гипохлорит кальция.
57. Манганат рубидия, дифосфат алюминия.
58. Станнат бария, сульфит хрома (III).
59. Тетраборат калия, хлорит магния.
60. Ортоарсенит кальция, перхлорат рубидия.
61. Хромат серебра, ортоарсенат калия.
62. Метафосфат железа (III), дихромат калия.
63. Метаалюминат бария, ортофосфат кальция.
64. Хлорат калия, перманганат свинца (II).
65. Сульфат железа (III), перхлорат стронция.

66. Нитрит алюминия, сульфат кадмия.
67. Гипобромит железа (III), сульфит бария.
68. Метаборат калия, дисульфат кальция.
69. Арсенат натрия, бромат кальция.
70. Бромат кальция, ортоборат алюминия.
71. Дихромат цезия, ортосиликат бериллия.
72. Антимонат кальция, ортофосфат рубидия.
73. Карбонат алюминия, хлорат висмута (III).
74. Нитрит железа (II), перманганат лития.
75. Дисульфат калия, тетраборат натрия.
76. Метаалюминат стронция, сульфит кальция.
77. Гипобромит алюминия, перманганат натрия.
78. Хлорит натрия, нитрат меди (I).
79. Метаарсенат натрия, ортосиликат алюминия.
80. Метаборат лития, сульфат никеля (II).
81. Хромат цезия, гипохлорит магния.
82. Перманганат рубидия, метафосфат алюминия.
83. Антимонат кальция, перманганат магния.
84. Нитрит железа (III), хлорат висмута (III).

2. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

При разработке технологий производства новых материалов необходимо точно рассчитать количества веществ, которые должны прореагировать. В противном случае можно получить множество побочных ненужных и даже вредных продуктов, снижающих качество основного вещества. Так, избыток кислоты при делигнификации древесины может привести к излишней деструкции целлюлозы, конденсации лигнина и, впоследствии, к резкому ухудшению качества бумаги.

В химической технологии *СУЛЬФАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ* применяется варочный раствор, состоящий из смесей солей натрия. Для оценки свойств этого раствора служат понятия

АКТИВНОЙ ЩЕЛОЧИ⁷, или общей титруемой щелочи, что соответствует сумме содержащихся в варочном растворе компонентов:



и **ВСЕЙ ЩЕЛОЧИ**,⁸ т. е. сумме всех солей натрия, присутствующих в растворе. При этом между основными составными частями варочного раствора существуют **ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ**⁹, называемые, соответственно:

$$\text{степень каустизации} = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3};$$

$$\text{степень сульфидности} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}};$$

$$\text{степень восстановления} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}}.$$

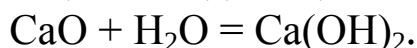
Другим примером использования **ЗАКОНА ЭКВИВАЛЕНТОВ** могут служить методики анализа полученных полуфабрикатов.

Например, для оценки качества целлюлозы при ацетилировании определяют содержание в ней окисленных (карбоксильных и карбонильных) групп. Так, в одной из методик специально подготовленные образцы целлюлозы обрабатывают восстанавливающими растворами иодида калия. Иод, выделившийся при этом, **ОТТИТРОВЫВАЮТ** растворами тиосульфатов с известной концентрацией. Такой метод называется **ИОДОМЕТРИЕЙ**. Для приготовления титрующих растворов используют **ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ** количества веществ, требуемые для количественного протекания реакций.

2.1. Основные понятия химии

Прежде, чем перейти к новому разделу общей химии, необходимо вспомнить некоторые понятия: **КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА, МОЛЯРНАЯ МАССА, ЗАКОН АВОГАДРО**.

Различные вещества состоят из различных наборов атомов, масса которых различна. Рассмотрим наиболее простой случай: растворение оксида кальция в воде с целью получения его гидроксида:



⁷ Поскольку содержание этих компонентов может быть определено с помощью реакции прямой нейтрализации (**ТИТРОВАНИЕМ**) соляной кислотой в присутствии метилоранжа.

⁸ Na_2SiO_4 , NaCl , NaAlO_2 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 и др.

⁹ Для расчета этих показателей в формулы подставляются массовые концентрации реагирующих веществ или их массы.

Если взять одинаковые по массе исходные вещества, то в 1 г каждого из них окажется разное количество молекул. При реакции между ними останутся неизрасходованными частицы одного из них.

Для работы удобно брать вещества такими *порциями*, которые содержали бы одинаковое *количество молекул*. Таким образом, мы должны знать, в каких массах данных веществ количество молекул будет одинаково.

Масса молекул складывается из масс составляющих их атомов. Атомные массы элементов мы можем узнать из Периодической системы элементов. Атомная масса Са – 40 а.е.м., а атомная масса кислорода – 16 а.е.м. Следовательно, молекулярная масса СаО составит: 40 а.е.м. (Са) + 16 а.е.м. (О) = 56 а.е.м. (СаО), а воды: 2 а.е.м.(2Н) + 16 а.е.м. (О) = 18 а.е.м. (Н₂О).

Масса 1 а.е.м. составляет $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, что соответствует массе протона в атоме водорода. Это означает, что для того, чтобы взять по одной молекуле этих веществ, нужно взвесить $93,5 \cdot 10^{-24}$ г СаО и $30,1 \cdot 10^{-24}$ г Н₂О.

Понятно, что при точности современных аналитических весов до 0,00001 г, это невозможно. Для удобства работы с веществами используют условную единицу **количества вещества 1 моль**¹⁰. Масса 1 моль частиц ($6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро) соответствует их молярной массе, численно равной относительной молекулярной массе веществ, рассчитываемых по таблице Д. И. Менделеева.

Следовательно, взвесив 56 г СаО (1моль) и 18 г Н₂О (1моль) можно быть уверенным, что образуется 1 моль Са(ОН)₂. Количество побочных продуктов при этом будет ничтожно мало и обусловлено погрешностью прибора при взвешивании до четвертого или пятого знака после запятой.

ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ – один из основных законов химии, который применяется при разработке любых технологий производства, в том числе, в технологиях комплексной химической переработки древесины, при расчете состава варочных растворов для

¹⁰ Моль равен количеству вещества, содержащему столько же структурных элементов (частиц), сколько атомов содержится в *нуклиде* углерода ¹²С массой 0,012 кг (точно) (т. е. $6,022 \cdot 10^{23}$, см. Авогадро число). Большая советская энциклопедия. - М.: Советская энциклопедия. т.1. 1970 - 1978.

ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ, при расчетах реагентов для химических реакций, при анализе содержания функциональных групп в компонентах древесины и т.п.

Согласно закону: все вещества вступают в химические реакции в строго эквивалентном соотношении.

ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ необходим для того, чтобы определить массу или количество вещества какого-либо из продуктов химической реакции, зная массу или количество вещества любого другого компонента.

ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССОЙ ЭЛЕМЕНТА называется такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях [2].

Таким образом, **ЭКВИВАЛЕНТ** – это реальная или условная частица, которая в кислотно-основных реакциях присоединяет (или отдает) один ион H^+ (или OH^-), в окислительно-восстановительных реакциях принимает (или отдает) один электрон, реагирует с одним атомом водорода или с одним эквивалентом другого вещества¹¹.

Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется **ФАКТОРОМ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ** ($f_э$). Фактор эквивалентности – это безразмерная величина, которая меньше либо равна 1.

Это означает, что, меняя количественное соотношение между веществами, т. е. число моль отдельных компонентов, вступающих в химическую реакцию, мы будем получать различные по химическим и физическим свойствам продукты реакции. Например, можно получить *среднюю, основную или кислую соли* при взаимодействии одних и тех же веществ.

ПРИМЕР 1:

¹¹ Например, рассмотрим следующую реакцию: $H_3PO_4 + 2KOH \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_2O$. В ходе этой реакции только два атома водорода замещаются на атомы калия, иначе, в реакцию вступают два иона H^+ (кислота проявляет основность 2). Тогда, по определению, эквивалентом H_3PO_4 будет являться условная частица $1/2H_3PO_4$, так как если одна молекула H_3PO_4 предоставляет два иона H^+ , то один ион H^+ дает половина молекулы H_3PO_4 . С другой стороны, на реакцию с одной молекулой ортофосфорной кислоты щелочь отдает два иона OH^- , следовательно, один ион OH^- потребуется на взаимодействие с $1/2$ молекулы кислоты. Эквивалентом кислоты является условная частица $1/2H_3PO_4$, а эквивалентом щелочи – частица KOH .

1. 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1$ моль $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$ моль $\text{CaSO}_4 + 2$ моль H_2O ,
2. 2 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1$ моль $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$ моль $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4 + 2$ моль H_2O ,
3. 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2$ моль $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$ моль $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + 2$ моль H_2O .

В реакциях 1 и 2 одинаковое количество атомов водорода в кислоте замещается на различные частицы, поэтому в первой реакции требуется 1 моль иона Ca^{2+} , а во второй – 2 моль Ca^{2+} , поскольку этот ион связан с гидроксильной группой. В реакции 3 замещается только 1 атом водорода, поэтому для его замещения требуется $1/2 \text{ Ca}^{2+}$. Во всех реакциях вещества взяты в эквивалентном соотношении.

Количество эквивалентов вещества (z) можно выразить, по аналогии с количеством вещества (ν , моль), в моль–эквивалентах или просто в эквивалентах (эkv).

Так, если $\nu = m / M$, моль,
 где M – масса 1 моль вещества (молярная масса), измеряемая в г/моль, то $z = m / \mathcal{E}$, экv,
 где $\mathcal{E}$ – масса 1 моль–эквивалента вещества (эквивалентная масса), измеряемая, соответственно, в г/моль–экв или просто в г/экв. Количества эквивалентов веществ для каждой приведенной реакции равны.

Если массы одного и того же вещества в данном примере обозначить как m_1 для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, m_2 для H_2SO_4 , m_3 для CaSO_4 , m_4 для $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4$, m_5 для $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ и m_6 для H_2O , то математическое выражение закона эквивалентов для одного из веществ, масса которого известна (например m_1), можно представить в виде:

для 1–й реакции

$$m_1 / m_2 = M_1 / M_2, \quad m_1 / m_3 = M_1 / M_3, \quad m_1 / m_6 = M_1 / 2M_6,$$

для 2–й реакции

$$m_1 / m_2 = 2M_1 / M_2, \quad m_1 / m_4 = 2M_1 / M_4, \quad m_1 / m_6 = 2M_1 / 2M_6,$$

для 3–й реакции

$$m_1 / m_2 = M_1 / 2M_2, \quad m_1 / m_5 = M_1 / M_5, \quad m_1 / m_6 = M_1 / 2M_6.$$

Количество молярных масс (M , г/моль) в данных выражениях постоянно меняется в соответствии с коэффициентами уравнений. Поэтому любые расчеты становятся возможными лишь при заранее составленном уравнении реакций.

Если же величину молярной массы заменить на величину эквивалентной массы $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \mathcal{E}_4, \mathcal{E}_5, \mathcal{E}_6$, г/экв, соответственно, то необходимость в расстановке коэффициентов отпадает. Требу-

ся только заранее знать продукт реакции (на практике продукт реакции определяют аналитически).

Полученные выражения закона эквивалентов можно представить в виде следующих соотношений, например, для реакции 3:

$$m_1 / m_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2, \quad m_1 / m_5 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_5, \quad m_1 / m_6 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_6.$$

Преобразуя эти выражения, получим

$$m_1 / \mathcal{E}_1 = m_2 / \mathcal{E}_2 = m_5 / \mathcal{E}_5 = m_6 / \mathcal{E}_6 = z = \text{const},$$

где z – количество эквивалентов вещества, величина, являющаяся постоянной для данного химического уравнения.

Если принять, что

$$v \cdot M = m, \text{ а } z \cdot \mathcal{E} = m, \text{ то}$$

$$z \cdot \mathcal{E} = v \cdot M, \text{ т. е.}$$

$$z / v = M / \mathcal{E} = n, \text{ экв/моль.}$$

Данное соотношение показывает, во сколько раз количество эквивалентов больше, чем количество вещества. При этом число n называется эквивалентным числом. Оно зависит от вида химической реакции и вида химического соединения. Зная, как рассчитать величину эквивалентного числа, можно определить эквивалентную массу любого неорганического соединения в данной химической реакции, поскольку

$$\mathcal{E} = M / n.$$

2.2. Расчет эквивалентной массы различных соединений

Эквивалентное число n принимает различные значения для различных видов неорганических соединений.

1. Для кислоты n = основности (число замещенных атомов водорода в данной химической реакции).

В ранее приведенном ПРИМЕРЕ 1 на с.17:

1) $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 2$; 2) $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 2$; 3) $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 1$.

2. Для основания n = кислотности (число замещенных гидроксильных групп в данной реакции).

1) $\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 2$; 2) $\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 1$; 3) $\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 2$.

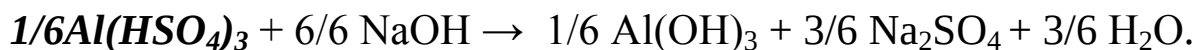
3. Для соли n = степени окисления катиона (металла) $\times$ число атомов металла.

1) $\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = M/2$; 2) $\mathcal{E}_{(\text{CaOH})_2\text{SO}_4} = M/2$; 3) $\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2} = M/2$.

В иных превращениях, например:



эквивалентная масса кислой соли $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$, вероятно, должна рассчитываться исходя из следующих соображений: на 1 моль ее нужно 6 моль основания, следовательно, ее эквивалентная масса составляет 1/6 от молярной массы, поскольку $\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}}$ при любых реакциях, или



4. Для эквивалентной массы элемента в соединении n = валентности элемента.

Так, валентность углерода в следующих соединениях различна: в молекуле CH_4 – IV, в CO – II, поэтому эквивалентные массы углерода в этих соединениях будут составлять, соответственно, $M/4 = 12/4 = 3$ и $M/2 = 12/2 = 6$.

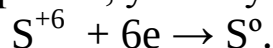
Эквивалентная масса кислорода в составе воды оказывается равной $1/2M_{\text{O}} = 16/2 = 8$, так как с 1 моль водорода соединяется 1/2 моль атома кислорода.

5. Эквивалентная масса вещества в окислительно-восстановительном (ОВ) процессе определяется как отношение его молярной массы к $n = n_e$ – числу электронов, которые участвуют при превращении его в другое соединение. Такая эквивалентная масса называется электрохимическим эквивалентом¹² $\mathcal{E}_{ne} = M/n_e$.

В реакции: $4\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_{4\text{конц}} + 3\text{Fe} \rightarrow 3\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}^0$,

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 6.$$

Поскольку сера принимает 6 электронов, превращаясь в свободную серу, где n_e – число электронов, участвующих в ОВ процессе:



6. Эквивалентная масса элемента в окислительно-восстановительной реакции определяется как отношение его молярной (атомной) массы к n = валентности, которую он проявляет по отношению к водороду (теряет или приобретает электроны).

В реакциях: 1. $\text{H}_2^{+}\text{SO}_4 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2^0\uparrow$, $\mathcal{E}_{\text{Mg}} = M/2$;

2. $\text{S}^0 + \text{H}_2^0 \rightarrow \text{H}_2^{+}\text{S}^{-2}$, $\mathcal{E}_{\text{S}} = M/2$.

¹² Более подробно это понятие рассматривается в разделе «Окислительно-восстановительные превращения».

7. Для оксида n = степени окисления элемента $\times$ число атомов в молекуле, но эквивалентную массу оксида можно определить как сумму эквивалентов элемента и кислорода:

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \mathcal{E}_{\text{элемента}} + \mathcal{E}_{\text{кислорода}}.$$

ПРИМЕР 2: $\mathcal{E}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (56 \times 2 + 16 \times 3) / 6 = 160 / 6 = 26,7 \text{ г/экв},$
 $\mathcal{E}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \mathcal{E}_{\text{Fe}} + \mathcal{E}_{\text{O}} = 56 \times 2 / 6 + 8 = 26,7 \text{ г/экв}.$

Если в химической реакции участвуют газообразные вещества, то целесообразно ввести понятие **ЭКВИВАЛЕНТНОГО ОБЪЕМА $V_{\mathcal{E}}$** .

Согласно закону Авогадро, 1 моль любого газа при нормальных условиях (н.у.) составляет 22,4 л (это молярный объем – V_M), следовательно, $V_{\mathcal{E}} = V_M / n$, где n – эквивалентное число.

Таким образом, для газофазных реакций математическое выражение закона эквивалентов можно представить в следующем виде:

$$m_1 / \mathcal{E}_1 = V_1 / V_{\mathcal{E}1} ; m_1 / V_1 = \mathcal{E}_1 / V_{\mathcal{E}1}.$$

К сожалению, для расчетных задач по комплексной химической технологии переработки древесины, зачастую, требуются более глубокие знания других разделов химии (аналитической, физической, спецкурсов). Эти знания студенты получают только в процессе обучения на старших курсах, поэтому на данном этапе мы ограничимся более простыми задачами из общей и аналитической химии в этом и последующих разделах.

Задания к разделу 2¹³

1. При нейтрализации 9,797 г H_3PO_4 израсходовано 7,998 г NaOH . Вычислить эквивалент H_3PO_4 , ее основность в этой реакции. На основании расчета написать уравнение реакции.
2. Определить массу металла, вытеснившего из кислоты 0,7 л H_2 (н.у.), если эквивалент металла равен 27.
3. 2,14 г металла вытесняют 2 л H_2 (н.у.). Определить эквивалент металла.
4. Оксид металла содержит 28,57 % кислорода, а галогенид того же металла 48,72 % галогена. Найти эквивалент галогена.
5. Для растворения 8,43 г металла потребовалось 0,147 кг 5 %-го раствора H_2SO_4 . Рассчитать эквивалент металла и объем выде-

¹³ В перечнях заданий под величиной % понимается массовый процент, если нет специальных указаний на то, что это объемные проценты (об. %) или молярные.

- лившегося водорода.
6. На восстановление 3,6 г оксида металла израсходовано 1,7 л H_2 (н.у.). Рассчитать эквивалент металла.
 7. Рассчитайте объем воды, необходимый для проведения реакции $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$, если имеется 99,85 г трикарбида тетраалюминия. Плотность воды составила 1 г/мл.
 8. На реакцию с 13,61 г дигидроортофосфата калия израсходовано 5,61 г KOH . Вычислить эквивалент KH_2PO_4 в этой реакции и написать уравнение.
 9. Некоторый элемент образует оксид, содержащий 31,58 % кислорода. Написать формулу оксида, если валентность элемента равна 3.
 10. При восстановлении 1,2 г оксида металла водородом образовалось 0,27 г воды. Вычислить эквивалент металла.
 11. Эквивалент металла равен 56,2. Вычислить процентное содержание металла в его оксиде.
 12. Написать эмпирическую формулу соединения, содержащего 64,9 % Au и 35,1 % Cl .
 13. 2 г двухвалентного металла вытесняют 1,12 л H_2 (н.у.). Вычислить эквивалент металла и написать формулу оксида.
 14. Определить эквивалент металла, зная, что его сульфид содержит 52 % металла.
 15. Сколько литров H_2 (н.у.) потребуется для восстановления 112 г оксида металла, содержащего 71,43 % металла?
 16. Масса 1 л O_2 (н.у.) равна 1,4 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 2,1 г магния?
 17. Определить эквивалент металла и эквивалент S , если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.
 18. Мышьяк образует 2 оксида, один из них содержит 65,2 % As , а другой – 75,7 % As . Определить валентность мышьяка в обоих случаях и написать формулы оксидов.
 19. При разложении 0,4638 г оксида металла образовалось 0,4316 г металла. Определить эквивалент металла.
 20. 1 г двухвалентного металла вытесняет 921 мл H_2 (н.у.). Какой это металл?
 21. Некоторый элемент образует водородное соединение, содержащее 8,9 % водорода. Определить, какой это элемент, если валентность равна 3. Составьте формулу его гидрида.

22. При прокаливании 0,954 г металла в кислороде образовалось 1,194 г оксида металла. Найти эквивалент металла.
23. Сколько эквивалентов H_2SO_4 нужно взять на полную нейтрализацию NaOH ($V_{\text{NaOH}} = 5$ мл; $C_{\% \text{NaOH}} = 4$ %; $\rho = 1,05$ г/мл).
24. Плотность 9 %-го раствора CH_3COOH составила 1,035 г/мл. Определить число эквивалентов уксусной кислоты в 100 мл раствора.
25. В 100 мл 0,05 %-го раствора сульфата алюминия добавляют KOH до полного растворения осадка. Какое количество эквивалентов гидроксида затрачено на реакцию?
26. Определить эквивалент металла, если его оксид содержит 12,46 % кислорода. Какой это металл, если его степень окисления в оксиде равна 2.
27. На полную нейтрализацию 24,5 г кислоты пошло 0,5 эквивалента гидроксида натрия. Определить, какая это кислота, если ее основность равна 2.
28. Масса одной молекулы полисеры S_x составляет $4,26 \cdot 10^{-22}$ г, а масса атома серы $5,32 \cdot 10^{-23}$ г. Найдите состав молекулы.
29. Раствор HCl с концентрацией 0,06 экв/л и объемом 50 мл разбавляют 100 мл воды. Определить, сколько эквивалентов кислоты будет содержаться в 1 л нового раствора. Изменением плотностей растворов пренебречь.
30. Для взаимодействия раствора, содержащего 0,106 г Na_2CO_3 , с кислотой израсходовано 11,15 мл раствора HCl . Сколько эквивалентов HCl содержится в литре этого раствора.
31. Рассчитать массу (г) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и объем (н.у.) H_2S (л), полученных при гидролизе 50,05 г сульфида алюминия.
32. Определить, какой элемент образует кислородное соединение, содержащее 28,57 % кислорода, если его валентность равна 2.
33. Раствор Na_2CO_3 с концентрацией 2 экв/л и объемом 200 мл разбавляют 100 мл воды. Определить, сколько эквивалентов кислоты будет содержаться в 1 л нового раствора. Изменением плотностей растворов пренебречь.
34. Рассчитать массу (г) Al , вступившего в реакцию с серной кислотой (разб.), если собрано 10,24 л газа (н.у.).
35. Вычислить, сколько граммов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ содержал раствор, если на осаждение ионов свинца в виде PbSO_4 израсходовано 40 мл

- раствора серной кислоты с концентрацией 0,2 экв/л.
36. Определить массу (г) серы, образующейся при взаимодействии 0,01 моль H_2S с избытком HNO_3 (100 %).
 37. Определить концентрацию (экв/л) MnCl_2 , если в 200 мл раствора содержится 2,52 г растворенного вещества.
 38. H_2SO_4 полностью нейтрализуют с помощью NaOH 0,2 экв/л. Определить $V_{\text{мл}}$ раствора NaOH , если кислоты взято 20 г.
 39. 0,506 г Cu прореагировало с HNO_3 , концентрация которой составляла 90 %. Какая масса раствора HNO_3 была взята для реакции, если в качестве продуктов реакции образовались $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NO_2 ?
 40. Определить количество эквивалентов KI в 1 л раствора, если при проведении некоторой реакции из 100 мл раствора получено 3,94 г I_2 .
 41. Рассчитать объем (мл) метана, выделившегося в результате реакции: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$, если на реакцию взято 105 г трикарбида тетраалюминия.
 42. Сколько эквивалентов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребуется для нейтрализации 1 л раствора серной кислоты с концентрацией 1 экв/л?
 43. Определить концентрацию (экв/л) MnCl_2 , если в 200 мл раствора содержится 2,52 г растворенного вещества.
 44. Сколько KMnO_4 (г) нужно взвесить для приготовления 500 мл раствора, содержащего 1 экв в 1 л раствора, если в процессе реакции образуется MnO_2 ?
 45. Сколько KMnO_4 (г) нужно взвесить для приготовления 500 мл раствора, содержащего 1 экв в 1 л раствора, если в процессе реакции перманганат превращается в MnCl_2 ?
 46. Сколько $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (г) нужно взвесить для приготовления 500 мл раствора, содержащего 1 экв в 1 л раствора, если в процессе реакции тиосульфат превращается в Na_2SO_4 ?
 47. Сколько $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (г) нужно взвесить для приготовления 500 мл раствора, содержащего 1 экв в 1 л раствора, если в процессе реакции тиосульфат превращается в S° ?
 48. Сколько KI (г) нужно взвесить для приготовления 500 мл раствора, содержащего 1 экв в 1 л раствора, если в процессе реакции образуется I_2° ?
 49. Сколько KCl (г) нужно взвесить для приготовления 500 мл рас-

- твора, содержащего 1 экв в 1л раствора, если в процессе реакции образуется Cl_2° ?
50. Сколько KBr (г) нужно взвесить для приготовления 500 мл раствора, содержащего 1 экв в 1л раствора, если в процессе реакции образуется Br_2° ?
51. Сколько FeSO_4 (г) соответствует 1 эквиваленту этого вещества, если в ходе реакции оно превращается в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$?
52. Определить эквивалентную массу железа в его окислении азотной разбавленной кислотой.
53. Определить эквивалентную массу азотной концентрированной кислоты при ее взаимодействии с медью.
54. Определить эквивалентную массу серной концентрированной кислоты при ее превращении в оксид серы (IV).
55. Определить эквивалентную массу серной концентрированной кислоты при ее превращении в сероводород.
56. Определить эквивалентную массу серной концентрированной кислоты при ее превращении в серу.
57. Определить эквивалентную массу азотной кислоты при ее превращении в аммиак.
58. Определить эквивалентную массу азотной кислоты при ее превращении в оксид азота (II).
59. Определить эквивалентную массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при его превращении в CrCl_3 .
60. Сколько $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (г) нужно взвесить для приготовления 250 мл раствора, содержащего 0,1 экв в 1л раствора, если в процессе реакции дихромат превращается в K_2CrO_4 ?
61. Сколько $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (г) нужно взвесить для приготовления 250 мл раствора, содержащего 0,1 экв в 1л раствора, если в процессе реакции дихромат превращается в KCrO_2 ?
62. Сколько $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (г) нужно взвесить для приготовления 250 мл раствора, содержащего 0,1 экв в 1л раствора, если в процессе реакции дихромат превращается в Cr_2O_3 ?
63. Сколько $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (г) нужно взвесить для приготовления 250 мл раствора, содержащего 0,1 экв в 1л раствора, если в процессе реакции дихромат превращается в CrO_3 ?

3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

С понятиями концентраций мы сталкиваемся не только в аналитических расчетах при разработке химических технологий производства или методик оценки содержания различных веществ, функциональных групп в органических соединениях, но и в быту. Это приготовление напитков, выпечка, состав компонентов на этикетках продуктов, ремонтные работы, строительные и прочие, где речь идет не о чистых веществах, а о смесях веществ или количестве того или иного компонента в продукте. Например, это состав минеральной воды, где указана доля минеральных солей; концентрация сахара, белков, жиров и др. в пищевых продуктах; доля воды в цементных смесях и прочее.

В зависимости от назначения смесей веществ или области их применения (наука, технология производства бумаги, обработка древесины для придания ей различных свойств, строительство, быт), агрегатного состояния компонентов и т.п., меняется и способ выражения концентрации.

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ – это доля растворенного вещества, отнесенная к раствору или растворителю. В зависимости от способа выражения единиц измерения, можно различать следующие виды концентраций растворов: процентная (массовая $C\%$), массовая доля (ω), мольная доля (n_i), молярная (C_M), моляльная (C_m), нормальная или эквивалентная (C_n), титр (T), концентрация, выраженная в г/л и т.п. Нужно отметить, что существует также объемный процент или объемная доля (об.% – для газообразных веществ).

В справочной литературе для водных растворов и смесей компонентов чаще всего применяются массовые проценты (масс. %), концентрация, выраженная в г/л, молярная концентрация (моль/л).

Не нужно путать также понятие **РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВА**¹⁴ с понятием **КОНЦЕНТРАЦИЯ**.

Для перевода одного вида концентрации раствора в другой можно воспользоваться следующими соображениями:

¹⁴ Растворимость, в справочной литературе часто обозначаемая как $S^\circ_{\text{эт}}$ или $S^{25}_{\text{за}}$ и т.п., – это предельная масса вещества, которую можно растворить в 100 г растворителя при заданной температуре. Верхний индекс – температура, нижний – растворитель (этанол, этилацетат, вода и т.д.).

1. Каждому виду концентрации соответствует определенная доля вещества, выраженная в соответствующих единицах измерения, отнесенная к массе или объему растворителя или раствора, что позволяет использовать их в различных областях знаний.

2. Любые виды концентраций можно сопоставить путем простых логических соображений и пропорций.

ПРИМЕР 1:

Пусть требуется перевести $C_{\%}$ в C_M .

Поскольку, $C_{\%}$ численно равна m_B , которая содержится в 100 г раствора, то в 10 %-м растворе 10 г вещества содержится в 100 г раствора.

C_M численно равна v_B , моль, содержащемуся в 1000 мл раствора. Следовательно:

1) Нужно определить, какому количеству моль соответствует 10 г вещества:

$$v_B = m_B / M_B = C_{\%} / M_B = 10 / M_B.$$

Но полученное количество моль содержится в 100 г раствора, а не в 1000 мл (1 л), поэтому

2) Нужно определить, какой объем будут занимать 100 г раствора:

$$V_P = m_P / \rho, (\rho - \text{плотность раствора, г/см}^3), V_P = 100 / \rho.$$

Откуда

$$C_M = v_B \cdot 1000 / V = \frac{m_B \cdot 1000 \cdot \rho}{M_B \cdot m_P} = \frac{C_{\%} \cdot 1000 \cdot \rho}{M_B \cdot 100} = \frac{C_{\%} \cdot 10 \cdot \rho}{M_B} = \frac{10 \cdot 10 \cdot \rho}{M_B}$$

В таблице представлены способы выражения концентраций растворов.

Вид концентрации, размерность	Содержание растворенного вещества (в) в растворе или растворителе	Расчет концентрации
процентная ($C_{\%}$), %	$C_{\%} = m_B$, г, <u>кот. содержится в 100 г р-ра</u>	$C_{\%} = (m_B / m_{P-PA}) \cdot 100$
массовая доля (ω), б/р	$\omega = m_B$, г ————— в 1 г р-ра	$\omega = m_B / m_{P-PA}$
молярная доля (n_i), б/р	$n_B = v_B$, моль ————— в 1 моль р-ра $n_{P-ЛЯ} = v_{P-ЛЯ}$	$n_B = v_B / (v_B + v_{P-ЛЯ})$
молярная (C_M), моль/л	$C_M = v_B$, моль ————— в 1000 мл р-ра	$C_M = v_B / V_{P-PA} (\text{Л})$
моляльная (C_m), моль/кг р-ля	$C_m = v_B$, моль ————— в 1000 г р-ля	$C_m = v_B / m_{P-ЛЯ} (\text{КГ})$
эквивалентная (C_H), экв/л	$C_H = z_B$, экв ————— в 1000 мл р-ра	$C_H = z_B / V_{P-PA} (\text{Л})$
титр (Т), г/мл	$T = m_B$, г ————— в 1 мл р-ра	$T = m_B / V_{P-PA} (\text{МЛ})$
выраженная в г/л ($C_{Г/Л}$), г/л	$C_{Г/Л} = m_B$, г ————— в 1000 мл р-ра	$C_{Г/Л} = m_B / V_{P-PA} (\text{Л})$

3. В случае молярной концентрации или мольной доли необходимо учесть различие между объемом или массой раствора и растворителя. Так, $m_p = m_{p-ля} + m_B$, но V_p не равен сумме объемов вещества и растворителя, так как они имеют разные плотности, поэтому объем раствора можно рассчитать только как

$$V_p = (m_{p-ля} + m_B) / \rho.$$

Если же мы сливаем вместе два раствора с различной концентрацией, то общий объем растворов также не будет равен сумме их объемов.

ПРИМЕР 2:

Пусть слили два раствора с параметрами:

$$C_{\%1}, \rho_1, V_1 \text{ и } C_{\%2}, \rho_2, V_2.$$

Общая масса смеси будет составлять:

$$\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2 = m_{p(1+2)}.$$

Для определения общего объема смеси необходимо знать ее плотность ρ_3 , тогда

$$V_{p(1+2)} = m_{p(1+2)} / \rho_3 = (\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2) / \rho_3.$$

Аналогичным образом выводятся любые другие формулы для пересчета масс, объемов, концентраций и т. п.

4. Для перевода мольной доли в любую другую концентрацию необходимо принимать во внимание следующие соображения:

n_i — мольная доля может относиться к веществу n_B или к растворителю $n_{p-ля}$, поэтому сумма этих мольных долей равна 1. А отсюда можно сделать следующие выводы:

1 моль смеси содержит $v_B = n_B$, моль вещества, и $v_{p-ля} = n_{p-ля}$, моль растворителя, следовательно можно найти массу этих количеств веществ как

$$m_B = M_B \cdot v_B \text{ и } m_{p-ля} = M_{p-ля} \cdot v_{p-ля},$$

а также массу 1 моль этой смеси как

$$M_B \cdot v_B + M_{p-ля} \cdot v_{p-ля} = m_{p-РА} \quad \text{или} \quad M_B \cdot n_B + M_{p-ля} \cdot n_{p-ля} = m_p.$$

Из полученных соотношений легко вывести формулу любой другой концентрации.

ПРИМЕР 3:

Выразим процентную концентрацию через мольную долю:

$$C_{\%} = m_B \cdot 100 / m_p = M_B \cdot n_B \cdot 100 / (M_B \cdot n_B + M_{p-ля} \cdot n_{p-ля}).$$

ПРИМЕР 4:

Найти массу воды и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимых для приготовления 1 л раствора, содержащего 8 % (по массе) безводной соли.

Плотность 8 %-го раствора равна 1,084 г/мл.

Решение:

1. Масса безводной соли, содержащейся в 1 л 8 %-го раствора, составляет:

$$m_B = \frac{C_{\%} \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{8 \cdot 1000 \cdot 1,08}{100} = 86,7 \text{ г CuSO}_4.$$

2. Молярная масса $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249,7$ г/моль, а молярная масса $M_{\text{CuSO}_4} = 159,6$ г/моль.

3. Найдём массу кристаллогидрата, содержащего 86,7 г безводной соли:

$$\begin{array}{ccc} 249,7 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} & \text{соответствует} \rightarrow & 159,6 \text{ г CuSO}_4 \\ m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} & \rightarrow & 86,7 \text{ г CuSO}_4 \end{array}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{249,7 \cdot 86,7}{159,6} = 135,6 \text{ г.}$$

4. Количество воды, необходимое для приготовления раствора, составляет:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_p - m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}, m_p - \text{масса раствора,}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ мл} \cdot 1,084 - 135,6 = 948,4 \text{ г.}$$

ПРИМЕР 5:

Определить C_M , C_N , C_m , ω и T , $C_{\%}$ растворённого вещества H_3PO_4 с мольной долей 0,03 ($\rho = 1,04$ г/мл).

Решение: поскольку $n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,03$, а раствор состоит из растворённого вещества и растворителя (H_2O), причём

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.$$

1. Определяем массу 1 моль раствора

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,03 \cdot 98 = 2,94 \text{ г;}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,97 \cdot 18 = 17,46 \text{ г;}$$

$$m_p = m_{\text{H}_3\text{PO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,94 + 17,46 = 20,4 \text{ г.}$$

2. Определяем массовую долю вещества в растворе:

$$\omega = \frac{m_B}{m_p} = \frac{2,94}{20,4} = 0,144, C_{\%} = 14,4 \text{ \%}.$$

3. C_m – молярная концентрация – количество молей вещества в 1000 г растворителя.

По условию 0,03 моля $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ содержится в 17,46 г H_2O

$$v_{\text{H}_3\text{PO}_4} \rightarrow 1000 \text{ г H}_2\text{O}.$$

Следовательно, $C_m = 1,72$ моль /1000 г H_2O .

Для перехода от содержания вещества в массовых долях к молярной и эквивалентной концентрациям и обратно необходимо учитывать плотность раствора.

4. C_M – моль/л, а C_H – экв/л (моль–экв/л).

Так как оба способа выражения учитывают стандартный объем 1 л раствора, то и расчёт нужно вести на этот объём.

$$C_{\%} = \frac{m_B}{V_P \cdot \rho} \cdot 100, \% \quad , \quad \text{откуда} \quad m_B = \frac{C_{\%} \cdot V_P \cdot \rho}{100} \quad .$$

$$m_{H_3PO_4} = \frac{14,4 \cdot 1000 \cdot 1,04}{100} = 149,76 \quad , \quad \text{г кислоты будет содержаться в}$$

1000 мл раствора, откуда $v = m_B/M_B = 149,76/98 = 1,53$ моль, следовательно, $C_M = 1,53$ моль/литр.

$$C_H = C_M \cdot 3 = 1,53 \cdot 3 = 4,59, \text{ моль–экв/л.}$$

5. Титр – количество грамм вещества, содержащегося в 1 мл растворителя. Рассчитать Т можно по любой концентрации:

а) $n_{H_3PO_4}$, $\omega_{H_3PO_4}$

$$m_{H_3PO_4} = 2,94 \text{ г}; \quad m_P = 20,4 \text{ г}; \quad V_P = m_P/\rho = 20,4/1,04 = 19,61 \text{ мл.}$$

Следовательно, 19,61 мл $\rightarrow$ 2,94 г

$$1 \text{ мл} \rightarrow T_P = 2,94/19,61 = 0,149 \text{ г/мл.}$$

б) Исходя из C_M , C_H

$$T_P = \frac{v \cdot M_{H_3PO_4}}{1000} = \frac{1,53 \cdot 98}{1000} = 0,149 \quad , \quad \text{г/мл;}$$

$$C_M = 4,59/3 = 1,53 \text{ моль/л.}$$

ПРИМЕР 6:

Определить n , ω растворённого вещества в 0,7 моляльном растворе K_2SO_4 ($\rho = 1,07$ г/мл).

Решение: Моляльная концентрация относится к массовым концентрациям, поэтому легко можно рассчитать $n_{H_2SO_4}$ и ω .

$$C_m = 0,7 \text{ моль} / 1000 \text{ г } H_2O;$$

$$M_{K_2SO_4} = 174 \text{ г/моль}; \quad M_{H_2O} = 18 \text{ г/моль};$$

$$n_{K_2SO_4} = \frac{v_{K_2SO_4}}{v_{K_2SO_4} + v_{H_2O}} = \frac{0,7}{0,7 + 1000/18} = \frac{0,7}{0,7 + 55,6} = 0,012;$$

$$n_{H_2O} = 1 - 0,012 = 0,988;$$

$$m_P = m_B + m_{H_2O} = v_{K_2SO_4} \cdot M_{K_2SO_4} + 1000 =$$

$$= 0,7 \cdot 174 + 1000 = 121,8 + 1000 = 1121,8 \text{ г};$$

$$\omega = m_B/(m_B + m_{H_2O}) = 121,8/1121,8 = 0,109.$$

Задания к разделу 3

1. К 3 л 10 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,054 \text{ г/см}^3$) добавили 5 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора – 8 л.
2. К раствору, содержащему 20 г AgNO_3 , прибавили 80 мл раствора хлорида натрия ($\rho = 1,197 \text{ г/см}^3$) с концентрацией хлорида натрия 26 %. Какое вещество и в каком количестве (г) осталось в растворе после реакции?
3. Сколько граммов оксида марганца (IV) и сколько соляной кислоты (мл) с концентрацией 40 % ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) необходимо для получения 20 л хлора при н.у.?
4. Сколько раствора нитрата серебра (мл) с массовой долей 0,05 ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для взаимодействия его с HCl , чтобы получить 5 г осадка AgCl ?
5. Смешали 500 мл 10 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,067 \text{ г/см}^3$) и 300 мл раствора KOH ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$). Определить концентрацию щелочи, если в результате реакции образовалась кислая соль.
6. К 300 мл раствора нитрата свинца (II) ($\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$) с массовой долей 0,4 добавили 30 г иодида калия. Какие вещества и в каком количестве (г) образовались?
7. Медно–цинковый сплав массой 25 г обработали избытком разбавленного раствора серной кислоты. Выделился водород объемом 4 л. Определить массовую долю цинка в составе сплава.
8. Сколько граммов осадка образовалось при сливании двух растворов, содержащих 15 г сульфата натрия и 10 г BaCl_2 ?
9. Сколько граммов меди можно растворить при действии 250 мл раствора HNO_3 с концентрацией 60 % ($\rho = 1,37 \text{ г/см}^3$)? Какой газ при этом выделяется?
10. Какие объемы хлора и раствора бромида калия ($C\% = 30 \%$, $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) требуются для получения 500 г брома?
11. Какой объем водорода при н.у. выделится, если взаимодействуют 1 г алюминия с 50 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 0,3 ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$)?
12. Какой объем CO_2 необходим для взаимодействия с 5 л 1,2 %-го

- раствора NaOH ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$) при образовании кислой соли?
13. Какой объем NO_2 образуется при взаимодействии меди с 5 л раствора азотной кислоты с $C\% = 42 \%$ ($\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$)?
 14. При добавлении избытка нитрата серебра к раствору хлорида кальция образовалось 60 г осадка. Сколько моль CaCl_2 содержалось в растворе?
 15. Сколько литров NH_3 образуется при взаимодействии 15 л азота и 3 л водорода?
 16. К раствору, содержащему хлорид бария, добавили 200 мл раствора серной кислоты с концентрацией 2 моль/л. Какая соль при этом образовалась и в каком количестве?
 17. Сколько моль гидроксида калия прореагирует с 40 г гидроксида алюминия при его полном растворении?
 18. К 4 л 16 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$) прибавили 5 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,008 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора - 8 л.
 19. Из 900 г 60 %-го раствора серной кислоты выпариванием удалили 100 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора?
 20. Из 700 г 60 %-го раствора H_2SO_4 выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора?
 21. Сколько (г) воды необходимо прибавить к 200 г 68 %-го раствора азотной кислоты, чтобы получить 10 %-й раствор?
 22. К 3 л 1 %-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,004 \text{ г/см}^3$) добавили 3 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора равен 6 л.
 23. Сколько 96 %-го раствора (мл) H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 1 л 0,5 М раствора?
 24. К 1 л 10 %-го раствора KOH ($\rho = 1,095 \text{ г/см}^3$) прибавили 0,5 л 5 %-го раствора ($\rho = 1,045 \text{ г/см}^3$). Смесь разбавили водой до 5 л. Вычислить C_M , C_N .
 25. Сколько (мл) 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2 л 0,5 Н раствора кислоты?
 26. Сколько (мл) 0,1 Н раствора серной кислоты можно приготовить из 1 мл *олеума*, содержащего 85,3 % общего SO_3 и имею-

щего плотность 1,897?

27. Сколько литров NH_3 (н.у.) следует растворить в 200 г 10 %-го раствора NH_4OH для получения 20 %-го раствора?
28. Сколько литров SO_2 (н.у.) надо растворить в 400 г воды, чтобы получить 15 %-й раствор сернистой кислоты?
29. Какой объем 2 Н раствора азотной кислоты можно приготовить из 50 мл 100 %-й азотной кислоты ($\rho = 1,51 \text{ г/см}^3$)?
30. Насыщенный при 15 °С раствор K_2CO_3 содержит 51,3 % растворенного вещества. Плотность раствора 1,55 г/мл. Вычислить, сколько а) граммов K_2CO_3 ; б) молей K_2CO_3 содержится в 1 л этого раствора.
31. Сколько (мл) 38 %-й HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) необходимо для приготовления 1 л 2 Н раствора?
32. В 250 г 98 %-го раствора H_3PO_4 растворили 14,2 г оксида фосфора (V). Определить $C\%$ и n_i полученного раствора.
33. Какие объемы серной кислоты 60 %-й ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$) и 14 %-й ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) нужно смешать, чтобы получить 10 л 27 %-го раствора ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$)?
34. Смешали 100 мл 50 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) и 100 мл 10 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$). Смесь разбавили водой до 3 л. Определить C_H , T .
35. К 0,1 л 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) прибавили 0,4 л воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$). Получился раствор $\rho = 1,225 \text{ г/см}^3$. Определить n_i , C_M .
36. 500 мл насыщенного раствора хлорида магния, содержащего 100,3 г MgCl_2 в 100 мл раствора, разбавили до 1000 мл. Определить C_H , C_M и T полученного раствора.
37. Какой объем 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 100 г 0,2 моляльного раствора?
38. Сколько литров NH_3 (н.у.) необходимо растворить в 200 мл воды для получения 10 %-го раствора NH_4OH ?
39. Определить $C\%$ раствора, полученного испарением 500 мл воды из 1 л 5 %-го раствора NaCl ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$).
40. Какой объем 96 %-й H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 250 мл 0,1 М раствора?

41. Каковы $C\%$ и C_M концентрации раствора дихромата калия, полученного сливанием 150 мл 40 %-го раствора ($\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$) и 350 мл 10 %-го раствора ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$)? Изменением объема при сливании можно пренебречь.
42. Какие объемы 36,5 %-й соляной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) и воды необходимо взять для приготовления 500 г одномоляльного раствора?
43. Смешали 100 мл 10 %-го KOH ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$) и 200 мл 20 %-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$). Вычислить мольную долю каждого гидроксида в полученном растворе.
44. Сколько (г) воды надо взять для приготовления 1,5 моляльного раствора хлорида натрия из 10 г NaCl?
45. Вычислить нормальность раствора KOH, полученного при сливании 100 мл 10 %-го раствора ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) и 200 мл 20 %-го раствора ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$). Объем полученного раствора принять равным 300 мл.
46. К 1 л 60 %-го раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$) добавили 2 л воды. Определить $C\%$ полученного раствора.
47. Сколько литров газообразного хлороводорода (н.у.) надо растворить, чтобы получить 10 л 0,1 Н раствора?
48. В 600 мл раствора содержится 11,76 г H_3PO_4 . Определить C_N , C_M и титр.
49. Сколько (мл) 30 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) нужно взять для приготовления 0,5 л 1 Н раствора?
50. В 1 л воды растворили 666 г KOH ($\rho = 1,395 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$, C_N , C_M , Т.
51. Вычислить $C\%$ и C_M раствора, полученного при добавлении к 70 мл 4 %-го раствора бромида натрия ($\rho_{4\%} = 1,11 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{разб}} = 1,5 \text{ г/см}^3$) 10,5 г кристаллического NaBr.
52. Какие объемы 20 %-го ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) и 6 %-го ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) растворов серной кислоты необходимо смешать, чтобы приготовить 5 л 10 %-го раствора ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$)?
53. Сколько литров NH_3 (н.у.) следует растворить в 500 г 5 %-го раствора NH_4OH , чтобы получить 15 %-й раствор NH_4OH ?
54. К 0,1 л 80 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,46 \text{ г/см}^3$) прибавили 0,4 л воды. Получился раствор с плотностью 1,128. Определить

$C\%$ и C_N полученного раствора.

55. Сколько (г) воды нужно прибавить к 100 мл 48 %-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 20 %-й раствор?
56. Сколько (мл) 56 %-й серной кислоты ($\rho = 1,46 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 3 л 1 Н раствора?
57. Сколько (г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ содержится в 50 мл 0,96 Н раствора?
58. Определить, какой объем воды при комнатной температуре надо добавить к 0,5 л 40 %-го NaOH ($\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$) для приготовления 10 %-го раствора.
59. Рассчитать объем газа (л) (н.у.), который полностью поглощается 1 л воды с образованием 36 %-го HCl .
60. Рассчитать объем газа (л) (н.у.), который полностью поглощается 1 л воды с образованием 5 %-го раствора NH_3 .
61. Определить процентное содержание вещества в растворе при смешивании 100 мл 1-молярного раствора CH_3COOH ($\rho = 1,007 \text{ г/см}^3$) и 10 мл 60 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,064 \text{ г/см}^3$).
62. Определить процентное содержание вещества в растворе, приготовленном смешиванием: 200 мл 0,2 М BaCl_2 ($\rho = 1,034 \text{ г/см}^3$) и 50 мл 24 %-го раствора BaCl_2 ($\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$).
63. Сколько (мл) воды нужно добавить к 96 %-му раствору H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), чтобы получить одномолярный раствор ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$).
64. В 2 л этилового спирта ($\rho = 0,784 \text{ г/см}^3$) растворили 2 л сероводорода (н.у.). Определить C_m , $C\%$, n_i .
65. Сколько граммов SO_3 надо растворить в 400 г воды, чтобы получить 15 %-й раствор H_2SO_4 ?
66. 3,5 г технического *едкого калия* растворили в воде и получили 500 мл 0,1 М раствора KOH . Каково процентное содержание KOH в образце?
67. Образец технической *каустической соды* содержит 98 % NaOH . Сколько граммов такой соды надо взять для приготовления 1 л 2 Н раствора NaOH ?
68. Образец технической *каустической соды* содержит 72 % NaOH . Сколько граммов такой соды надо взять для пригото-

- ления 4 л 20 %-го раствора NaOH ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$)?
69. Образец технической каустической соды содержит 92 % NaOH. Сколько граммов такой соды надо взять для приготовления 10 л 2 М раствора NaOH?
70. Сколько граммов SO_3 надо растворить в 600 г воды, чтобы получить 25 %-й раствор H_2SO_4 ?
71. Сколько литров (н.у.) SO_3 надо растворить в 400 г воды, чтобы получить 15 %-й раствор H_2SO_4 ?
72. В 1 л этилового спирта ($\rho = 0,784 \text{ г/см}^3$) растворили 4 л сероводорода (н.у.). Определить C_m , $C\%$, n_i .
73. В 2 л 96 %-го $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\rho = 0,84 \text{ г/см}^3$) растворили 400 г $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Определить $C\%$ глюкозы и спирта в полученной смеси.
74. Смешали два раствора: 500 мл 1 Н NaOH и 2 л 0,1 М раствора NaCl. Какова молярная концентрация NaOH и NaCl в полученном растворе?
75. Сколько (мл) 70 %-го раствора CH_3COOH ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) нужно взять, чтобы получить 0,5 л 9 %-го раствора?
76. Сколько (мл) 90 %-го раствора CH_3COOH ($\rho = 1,055 \text{ г/см}^3$) нужно взять, чтобы получить 0,5 л 0,2 Н раствора?
77. Сколько (мл) 20 %-го раствора нитрата калия ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$) нужно взять, чтобы получить 0,5 л 0,1 Н раствора?
78. Сколько (мл) 16 %-го раствора Na_2SO_4 ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$) нужно взять, чтобы получить 0,5 л 0,01 Н раствора?
79. Смешали два раствора: 500 мл 2 Н КОН и 2 л 0,1 М раствора NaCl. Определить C_M КОН и NaCl в полученном растворе.
80. Какое количество этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ надо растворить в 50 г воды, чтобы получить раствор, молярная концентрация которого оказалась бы равной 0,3 моль/1000 г воды?
81. При растворении 11,5 г вещества в 250 г воды молярная концентрация раствора оказалась равной 0,5 моль/1000 г воды. Определить молярную массу растворенного вещества.
82. Имеется 40 %-й раствор щелочи ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Какой объем этого раствора нужно взять для приготовления 10 л 15 %-го раствора ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$)?
83. В 72,8 мл воды растворили 11,2 л газообразного HCl (н.у.,

- $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$). Вычислить $C\%$ и объем полученного раствора.
84. Растворимость CO_2 в воде при н.у. составила 1,7 л на 1 л воды. Определить $C\%$ CO_2 в насыщенном растворе.
 85. Найти массы воды и *МЕДНОГО КУПОРОСА*, необходимые для приготовления раствора объемом 3 л, содержащего 10 % безводной соли ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$).
 86. Найти массы воды и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, идущие на приготовление 0,5 л раствора, содержащего 1,0 % безводной соли ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$).
 87. Сколько (г) воды и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 100 г 0,5 %-го раствора Na_2CO_3 ?
 88. Сколько граммов *АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ* $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 3 л 0,6 М раствора $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$?
 89. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 800 г воды, чтобы получить 10 %-й раствор Na_2SO_4 ?
 90. В какой массе воды нужно растворить 25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 8 %-й раствор CuSO_4 ?
 91. Сколько моль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ надо прибавить к 100 молям воды, чтобы получить 10 %-й раствор MgSO_4 ?
 92. Сколько моль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ надо прибавить к 200 молям воды, чтобы получить 15 %-й раствор MgSO_4 ?
 93. Сколько (г) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 10 %-го раствора карбоната следует взять для получения 400 г 40 %-го раствора Na_2CO_3 ?
 94. В каком объеме 10 %-го сульфата меди ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$) следует растворить 25 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 20 %-й раствор CuSO_4 ?
 95. Сколько (г) гексагидрата хлорида кальция необходимо добавить к 200 г 5 %-го раствора хлорида кальция ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 20 %-й его раствор?
 96. Сколько (г) медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 270 г воды, чтобы получить 10 %-й раствор CuSO_4 ?
 97. Сколько (г) воды и кристаллической $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 100 г 15 %-го раствора Na_2CO_3 ?
 98. Сколько (г) воды и кристаллической $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 600 г 1,5 %-го раствора Na_2CO_3 ?
 99. Какое количество воды (мл) и глауберовой соли (г)

- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 500 г раствора с 0,01 мольной долей Na_2SO_4 ?
100. Приготовлен раствор из 50 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1 л воды. Вычислить $C\%$, C_m BaCl_2 в растворе.
101. Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 100 мл 10 %-го раствора ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$) для получения 40 %-го раствора Na_2CO_3 ?
102. Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 500 мл 5 %-го раствора ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$) для получения 20 %-го раствора Na_2CO_3 ?
103. Сколько мл 0,5 Н раствора хлорида бария можно приготовить из 24,4 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?
104. Какой объем (мл) 0,25 Н раствора CaCl_2 можно приготовить из 24,4 г $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?
105. Из мерной колбы на 250 мл, в которой находится 0,052 Н раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, взяли 50 мл раствора, затем добавили в колбу 2,2784 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. После чего долили до метки водой. Определить нормальность полученного раствора.
106. Из мерной колбы на 150 мл, в которой находится 0,05 Н раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, взяли 25 мл раствора, затем добавили в колбу 2,5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. После чего долили до метки водой. Определить нормальность полученного раствора.
107. Из мерной колбы на 250 мл, в которой находится 0,02 Н раствор Na_2SO_4 , взяли 50 мл раствора, затем добавили в колбу 2,6 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. После чего долили до метки водой. Определить нормальность полученного раствора.
108. Сколько граммов медного купороса выкристаллизуется из 50 мл 0,2 Н раствора при испарении всей воды?
109. Для растворения 84 г кристаллогидрата $\text{SrCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при 15 °С потребовалось 100 г воды. Определить процентное содержание SrCl_2 в полученном растворе.
110. Определить C_M растворенного вещества, если известно, что в 0,5 л раствора содержится 11,44 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
111. Определить C_M растворенного вещества, если известно, что в 1,2 л раствора содержится 9,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
112. Определить молярную концентрацию растворенного вещества,

если известно, что в 1,6 л раствора содержится 9,5 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

113. Сколько (г) воды и буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 1 кг 10 %-го раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$?
114. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 7 л 0,25 Н раствора CaCl_2 ?
115. Сколько (г) $\text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо растворить в 1 л воды, чтобы получить 20 %-й раствор? Каковы C_m и n_i полученного раствора?
116. Сколько граммов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 400 мл 10 %-го раствора ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$) для получения 20 %-го раствора FeSO_4 ?
117. Сколько граммов $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизуется из 5 л 1М BaCl_2 ?
118. Сколько граммов $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизуется из 5 л 1М CaCl_2 ?
119. Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды необходимо для приготовления 500 г 18 %-го раствора CuSO_4 ?
120. Сколько граммов щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 500 мл 0,02 Н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$?
121. Вычислить n_i , C_m , $C\%$ бензола C_6H_6 в растворе, полученном смешением 0,7 л бензола и 0,8 л толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Плотность бензола и толуола равны, соответственно, 0,879 и 0,867 г/см^3 .
122. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , T растворенных веществ в 60 %-м растворе уксусной кислоты ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$).
123. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , T растворенных веществ в 49 %-м растворе H_3PO_4 ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$).
124. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , T растворенных веществ в 20 %-м растворе HCl ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$).
125. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , T растворенных веществ в 36 %-м растворе HNO_3 ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$).
126. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , T растворенных веществ в 98 %-м растворе H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).
127. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , T растворенных веществ в 40 %-м растворе NaOH ($\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$).
128. Определить C_M , $C\%$, C_m , n_i , T растворенных веществ в 10 Н H_2SO_4 ($\rho = 1,29 \text{ г/см}^3$).

129. Определить C_M , $C\%$, C_m , n_i , T растворенных веществ в 7,98 Н HCl ($\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$).
130. Определить C_M , $C\%$, C_m , n_i , T растворенных веществ в 4,85 Н HNO₃ ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$).
131. Определить C_M , $C\%$, C_m , n_i , T растворенных веществ в 3,07 Н Na₂CO₃ ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$).
132. Определить C_M , $C\%$, C_m , n_i , T растворенных веществ в 14,8 Н NH₃ ($\rho = 0,94 \text{ г/см}^3$).
133. Определить C_M , $C\%$, C_m , n_i , T растворенных веществ в 0,092 Н NaCl ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$).
134. Определить C_H , C_M , $C\%$, T , n_i растворенных веществ в 7,76 моляльном растворе H₂SO₄ ($\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$).
135. Определить C_H , C_M , $C\%$, T , n_i растворенных веществ в 1,18 моляльном растворе Fe₂(SO₄)₃ ($\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$).
136. Определить C_M , C_H , $C\%$, n_i , T растворенных веществ в 10,8 моляльном растворе HNO₃ ($\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$).
137. Определить C_M , C_H , $C\%$, n_i , T растворенных веществ в 0,696 моляльном растворе CuSO₄ ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$).
138. Определить C_M , C_H , $C\%$, n_i , T растворенных веществ в 0,5 моляльном растворе HCl ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$).
139. Определить C_M , C_H , $C\%$, n_i , T растворенных веществ в 0,5 моляльном растворе HClO ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$).
140. Определить C_M , C_H , $C\%$, n_i , T растворенных веществ в 0,5 моляльном растворе HClO₂ ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$).
141. Определить C_M , C_H , $C\%$, n_i , T растворенных веществ в 0,6 моляльном растворе CaSO₄ ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).
142. Определить C_M , C_H , $C\%$, n_i , T растворенных веществ в 0,7 моляльном растворе CuSO₄ ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$).
143. Определить C_M , C_H , C_m , $C\%$, T растворенных веществ в растворе с мольной долей KOH, равной 0,05 ($\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$).
144. Определить C_M , C_H , C_m , $C\%$, T растворенных веществ в растворе с мольной долей H₂SO₄, равной 0,05 ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$).
145. Определить C_M , C_H , C_m , $C\%$, T растворенных веществ в растворе с мольной долей HNO₃, равной 0,05 ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$).
146. Определить C_M , C_H , C_m , $C\%$, T растворенных веществ в растворе с

- мольной долей Na_2CO_3 , равной 0,05 ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$).
147. Определить C_M , C_N , C_m , $C\%$, n_i растворенных веществ в растворе, если титр KMnO_4 равен 0,0021 г/мл ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).
148. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , $C\%$ растворенных веществ в растворе, если титр AgNO_3 равен 0,01425 г/мл ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).
149. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , $C\%$ растворенных веществ в растворе, если титр NaOH равен 0,004 г/мл ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).
150. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , $C\%$ растворенных веществ в растворе, если титр $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен 0,0046 г/мл ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).
151. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , $C\%$ растворенных веществ в растворе, если титр K_2CrO_4 равен 0,006 г/мл ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).
152. Определить C_M , C_N , C_m , n_i , $C\%$ растворенных веществ в растворе, если титр CaCrO_4 равен 0,004 г/мл ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).
153. Плотность раствора Na_2CO_3 равна $1,075 \text{ г/см}^3$. Из 4 л этого раствора при действии соляной кислоты получено 67,2 л CO_2 при н.у. Вычислить массовую долю Na_2CO_3 в этом растворе.
154. Плотность раствора K_2CO_3 равна $1,09 \text{ г/см}^3$. Из 2 л этого раствора при действии соляной кислоты получено 44,8 л CO_2 при н.у. Вычислить массовую долю K_2CO_3 в этом растворе.
155. Каким объемом 4 Н H_2SO_4 можно полностью разложить 0,65 л 20 %-го раствора K_2CO_3 ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$)? Какой объем займет выделившийся газ при н.у.?
156. К 0,05 л 8 %-го раствора хлорида марганца (II) ($\rho = 1,084 \text{ г/см}^3$) прибавлено 0,2 л 10 %-го раствора LiOH ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$). Какое вещество взято в избытке, и сколько его останется после реакции?
157. К 0,1 л 8 %-го раствора хлорида бария ($\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$) прибавлен раствор сульфата хрома (III). Вычислить массу образовавшегося осадка BaSO_4 .
158. К 0,5 л 5 %-го раствора хлорида бария ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) прибавлен раствор сульфата хрома (II). Вычислить массу образовавшегося осадка BaSO_4 .
159. Какова была масса $\text{Al}(\text{OH})_3$, если для его растворения потребовалось 0,2 л 20 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$)?
160. Какой объем 2,5 Н KOH необходимо затратить для нейтрализации 0,2 л 20 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$)?

161. Какова была масса $\text{Ba}(\text{OH})_2$, если для его нейтрализации потребовалось 0,5 л 2,5 М раствора HNO_3 ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$)?
162. Какой объем 2,5 Н КОН необходимо затратить для нейтрализации 0,2 л 5 М раствора HNO_3 ($\rho = 1,68 \text{ г/см}^3$)?
163. В реакции $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ израсходовалось 0,2 эквивалента серы. Сколько литров и граммов O_2 вступило в реакцию? Сколько литров воздуха¹⁵ потребуется на сжигание серы (н.у.)?
164. В реакции $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ израсходовалось 0,6 эквивалентов серной кислоты. Сколько граммов соли вступило в реакцию? Определить C_M серной кислоты, если общий объем раствора составлял 1 л.
165. Определить объем O_2 , необходимый для сжигания смеси из 2 л CH_4 и 2 л C_2H_6 . (Измерения объемов - при равных условиях).
166. К раствору, полученному при добавлении 3,9 г калия к 100 мл воды, добавили 50 мл 38 %-го раствора HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Определить массовую долю соли в полученном растворе.
167. При обжиге *пирита* протекает реакция: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Сколько пирита содержится в 1000 кг *колчедана*, если содержание серы в нем составляет 43 %? Сколько (л) кислорода потребуется для его сжигания?
168. Обжиг пирита протекает по реакции: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Рассчитать, сколько воздуха необходимо израсходовать при обжиге 100 кг колчедана, влажность¹⁶ которого составила 1,5 %, а содержание серы – 45 %.
169. Чему равна масса 46 %-го раствора муравьиной кислоты, необходимая для нейтрализации 0,5 моль гидроксида лития?
170. Вычислить объем оксида серы (IV), который надо взять для реакции с кислородом, чтобы получить оксид серы (VI) массой 20 г (н.у.). Массовая доля выхода продукта равна 80 %.
171. Определить объемный, мольный и массовый составы исходной смеси, состоящей из сероводорода и воздуха, если при сжигании H_2S получено $400 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$ и установлено, что 85 м^3 кислорода не вступило в реакцию.
172. Водный раствор соли имел до упаривания концентрацию

¹⁵ Содержание O_2 в составе воздуха 21 об.% (н.у.).

¹⁶ Влажность – содержание воды (г), в 100 г сырья.

- 80 кг/м³ и плотность 1040 кг/м³, после упаривания концентрация стала 840 кг/м³, плотность 1555 кг/м³. Определить массу испарившейся воды на 1000 м³ исходного раствора.
173. Рассчитать объем смеси (н.у.), а также ее состав в объемных и массовых процентах, образующийся при взрыве 1 г нитроглицерина $2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{NO}_2)_3 \rightarrow 6\text{CO} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$.
174. Синтез NH_3 производят по реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. Рассчитать, сколько (г) *эквимольной* смеси надо пропустить через реактор, чтобы получить 1000 кг аммиака, если в аммиак превращается 15 % смеси. Рассчитать состав продуктовой смеси.
175. Рассчитать объем O_2 (л), необходимый для сжигания 20 л смеси угарного газа и водорода. (Измерения объемов происходили при одинаковых условиях).
176. Для полного окисления некоторого количества угля потребовалось столько кислорода, сколько образуется при разложении 100 г нитрата натрия, содержащего 15 % бескислородной примеси. Определить массу сгоревшего угля и объем газообразного продукта его окисления (при н.у.).
177. Сколько (г) воды нужно добавить к 300 г 8 %-го раствора сульфата натрия для получения 5 %-го раствора?
178. Взорвали смесь 6 л водорода и 6 л кислорода. Рассчитать объем газа (л) после охлаждения смеси до комнатной температуры. (Измерения объемов происходили при равных условиях).
179. Природный газ имеет состав: 93 % метана, 5 % этана, 1 % водорода и 1 % азота. Сколько (л) воздуха необходимо для сгорания 1 м³ этого газа? Определить объем и состав образующихся дымовых газов, приведенных к нормальным условиям.
180. «Ледяную» уксусную кислоту (99,8 %-ой концентрации) использовали для получения *УКСУСНОЙ ЭССЕНЦИИ* (76 %-й концентрации). Сколько воды и кислоты надо взять, чтобы приготовить 2 т уксусной эссенции?
181. На нейтрализацию газа, выделившегося при гидролизе нитрида магния, пошло 91,3 мл 30 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,15$ г/мл). Определить объем выделившегося газа и массу Mg_3N_2 .
182. Вычислить объем природного газа (н.у.), необходимый для получения 50 т муравьиной кислоты каталитическим окислением метана, если в природном газе содержится 95 % метана.

183. Имеется смесь 250 мл *БЕНЗОЛА* и 150 мл *ТОЛУОЛА*. Определить состав смеси в процентах по массе, в объемных процентах, в мольных процентах. Относительная ρ бензола $0,88 \text{ г/см}^3$, толуола $0,87 \text{ г/см}^3$.
184. Производство азотной кислоты можно представить уравнением $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Сколько потребуется аммиака при условии полного растворения HNO_3 в воде для получения 1 т азотной кислоты, и какова ее $\text{C}_\%$, если потери аммиака в процессе составляют 2 %.
185. 3 дм^3 газообразного хлора (н.у.) растворено в 4 л воды. Определить $\text{C}_\%$ раствора хлора и $\text{C}_\text{м}$, если объем раствора остался тем же, что и объем воды до растворения в ней хлора.
186. Газ состава: CO_2 – 28 %; CO – 3 %; H_2 – 51,4 %; N_2 – 16,8 %; O_2 – 0,5 % и H_2S – 0,3 % – подвергается полной очистке от CO_2 , CO и H_2S . Рассчитать состав газа после очистки (н.у.). Сколько S можно получить из 1000 м^3 исходного газа?
187. На полную нейтрализацию раствора, содержащего 18,5 г предельной одноосновной карбоновой кислоты, пошло 50 г 20 %-го раствора гидроксида натрия. Определить состав кислоты.
188. Масса карбоната натрия, полученного прокаливанием гидрокарбоната натрия, меньше исходного количества NaHCO_3 на 36,9 %. Содержал ли гидрокарбонат натрия посторонние примеси, и если да, то сколько?
189. Взорвали смесь 2 л водорода и 12 л хлора. Определить объем смеси (л). (Измерения объёмов происходили при одинаковых условиях).
190. Хлор без остатка прореагировал с 445 мл горячего 50 %-го раствора гидроксида калия (плотностью $1,51 \text{ г/мл}$). Определить массовые доли веществ в полученном растворе.
191. В среднем, каждый реактивный самолет за год выбрасывает в атмосферу 90 тыс. т отработанных газов, в которых содержится 0,1 % оксидов азота (в расчете на NO). Одна молекула NO способна разрушить 10 молекул озона. Насколько (т) уменьшится озоновый слой за 5 лет полетов 500 самолетов, если его $m = 400 \text{ млн. т.}$?
192. 92 мл 10 %-ой H_2SO_4 ($\rho = 1,066 \text{ г/мл}$) нейтрализовали 40 %-м раствором NaOH. Определить массу затраченного на нейтрализацию раствора гидроксида натрия.

193. Определить объём воздуха (л), необходимый для полного сгорания 5,4 л этана. Считать долю O_2 в воздухе равной 21 об. %. (Измерения объёмов происходили при одинаковых условиях).
194. Какую массу озона способны разрушить 10 г фторхлорметанов, содержащиеся в аэрозольном баллончике? Какую часть озонового слоя, общей массой $4 \cdot 10^8$ т, разрушат фторхлорметаны, если каждый из 150 млн. чел., населяющих нашу страну, использует по одному баллончику?
195. Для хлорирования 62,8 г смеси алюминия и цинка израсходовано 31,36 л хлора (н.у.). Полученную смесь хлоридов растворили в воде. Определите, какой объём 40 %-го раствора гидроксида калия ($\rho = 1,4$ г/мл) потребуется для полного осаждения гидроксидов металлов из этого раствора?
196. К 150 г 20 %-го раствора гидроксида калия добавили кристаллический гидроксид калия и получили 40 %-й раствор. Определить массу добавленного КОН.
197. При сгорании смеси газов: C_3H_8 – 40 об. %, C_4H_{10} – 55 об. %, негорючие примеси – 5 об. % образуется углекислый газ и вода. Сколько (л) воздуха потребуется для сгорания 500 л такой смеси?
198. Сколько (m^3) воздуха потребуется для сжигания в бытовой газовой плите $10 m^3$ природного газа, имеющего в своем составе: метан – 93 об. %, этан – 4 об. % и 3 об. % негорючих примесей?
199. Природный газ состава: метан – 96 об. %, этан – 2 об. %, оксид углерода – 1 об. % и диоксид углерода – 1 об. % сжигается в бытовой газовой плите. Сколько воздуха расходуется на сжигание каждого кубометра газа?
200. Нефтяной газ состава: C_3H_8 – 45 об. %, C_4H_{10} – 50 об. %, C_5H_{10} – 3 об. %, CO_2 и $H_2O_{ПАР}$ – по 1 об. % сжигается в специальных факельных вышках. Сколько (л) воздуха расходуется при сгорании $10^3 m^3$ такого газа?
201. В местах добычи нефти устанавливают факельные вышки для сжигания попутных нефтяных газов. Сколько воздуха расходуется при сгорании 1 млн. m^3 такого газа, если его состав: C_3H_8 – 40 об. %, C_4H_{10} – 50 об. %, C_5H_{10} – 6 об. %, $H_2O_{ПАР}$ – 2 об. % и CO_2 – 2 об. %?

202. Природный газ, используемый в бытовых газовых плитах, имеет состав: CH_4 – 94 об. %, C_2H_6 – 2 об. %, CO – 2 об. %, CO_2 и N_2 – по 1 об. %. Какой объем (м^3) воздуха расходуется при сгорании 100 м^3 газа?
203. В газобаллонных автомобилях применяется в сжатом виде природный газ, имеющий в своем составе: CH_4 – 96 об. %, C_2H_6 – 1 об. %, CO_2 – 2 об. % и N_2 – 1 об. %. Какой объем воздуха (м^3) требуется для сгорания в двигателе 50 м^3 этого газа?
204. В качестве альтернативного топлива для автомобилей применяется сжиженный попутный нефтяной газ, имеющий в своем составе: C_3H_8 – 40 об. %, C_4H_{10} – 50 об. %, C_5H_{10} – 5 об. %, негорючие примеси – 5 об. %. Сколько (м^3) воздуха затрачивается на сгорание 100 м^3 этого газа?
205. Сколько миллилитров 8 %-го раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) требуется для нейтрализации 75 мл раствора H_2SO_4 , если известно, что из 10 мл того же раствора можно получить 0,2334 г BaSO_4 .
206. Сколько (мл) 10 %-го раствора KOH ($\rho = 1,098 \text{ г/см}^3$) требуется для нейтрализации раствора H_2SO_4 , если известно, что в 100 мл полученного раствора соли содержится 17,4 г K_2SO_4 .
207. Сколько моль хлорной кислоты необходимо для нейтрализации 1,5 л 0,25 М раствора гидроксида кальция?
208. Сколько моль хлористой кислоты необходимо для нейтрализации 1,5 л 0,25 Н раствора гидроксида кальция?
209. Сколько миллилитров 9 %-го раствора KOH ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$) необходимо для растворения 8,1 г оксида алюминия?
210. Сколько миллилитров 8 %-го раствора NaOH ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$) необходимо для растворения 8,1 г оксида цинка?
211. Вывести формулы для пересчета C_M концентрации растворенного вещества при известной ρ раствора в его n_i .
212. Вывести формулы для пересчета молярной концентрации растворенного вещества при известной ρ раствора в его n_i .
213. Вывести формулы для пересчета молярной концентрации растворенного вещества при известной ρ раствора в его C_m .
214. Вывести формулы для пересчета массовой доли растворенного вещества при известной ρ раствора в его C_H .

215. Вывести формулы для пересчета массовой доли растворенного вещества при известной ρ раствора в его n_i .
216. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной ρ раствора в его C_m .
217. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной ρ раствора в его массовую долю.
218. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной ρ раствора в его C_M .
219. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной ρ раствора в его C_H .
220. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной ρ раствора в его титр.
221. Вывести формулу для пересчета молярной концентрации растворенного вещества при известной ρ раствора в его n_i .
222. Вывести формулу для пересчета T растворенного вещества при известной ρ в его молярную концентрацию.
223. Вывести формулу для пересчета титра растворенного вещества при известной ρ в его массовую долю.
224. Вывести формулу для пересчета титра растворенного вещества при известной ρ в мольную долю.
225. Вывести формулу для пересчета титра растворенного вещества при известной ρ в молярную концентрацию.
226. Вывести формулу расчета для решения задач типа: определить массовую долю растворенного вещества в растворе, полученном при смешивании «А» (г) «а» %-го раствора и «В» (г) «в» %-го раствора этого же вещества.
227. Вывести формулу расчета для решения задач типа: сколько (г) воды нужно добавить к m (г) C_1 %-го раствора некоторого вещества, чтобы изменить его концентрацию на $\Delta C\% = C_2 - C_1$?
228. Вывести формулу расчета для решения задач типа: сколько граммов соли нужно добавить к m_1 (г) C_1 %-го раствора этой соли для получения C_2 %-го раствора?
229. Вывести формулу расчета для решения задач типа: в каком соотношении масс необходимо смешать C_1 %-й и C_2 %-й растворы некоторого вещества для получения C_3 %-го раствора? (Иными словами, вывести "правило креста").

230. Вывести формулу расчета для решения задач типа: какой объем $C\%$ -й кислоты с плотностью раствора « ρ » необходимо взять для приготовления $V(\text{мл})$ C_N раствора?
231. Вывести формулу расчета для решения задачи: в каком объемном соотношении необходимо смешать C_{N1} и C_{N2} нормальные растворы некоторого вещества для получения раствора C_{N3} ?
232. Вывести формулу расчета для решения задачи: в каком объемном соотношении необходимо смешать растворы с C_{M1} и C_{M2} для некоторого вещества с целью получения C_{M3} ?

4. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

4.1. Строение вещества в комплексной химической переработке древесины

Понятно, что попытка связать сугубо теоретические основы химии с конкретными практическими задачами технологов – дело, весьма неблагодарное и долгое. Это все равно, как объяснять правила дорожного движения, начиная с истории развития автомобилестроения, хотя и это, возможно, не лишено смысла.

Подготавливая древесину для переработки, решают, несомненно, более важные на этот момент задачи¹⁷: какая часть ее нужна для бумаги, какая – более важна для изготовления косметики и парфюмерии, и тому подобное. И, даже, сосредоточив свой взгляд на более конкретной цели, мы вряд ли вспоминаем о том, что все эти компоненты дерева состоят из атомов. Скорее, мы желаем узнать состав химических веществ и их содержание в той или иной части древесины. Так, наибольшее содержание целлюлозы и лигнина в стволе, а экстрактивных веществ – в коре. А значит, для бумаги, в первую очередь, важна древесина ствола, а для парфюмерии – кора. Задача вуза – подготовка специалистов руководящего состава предприятия, способных разбираться в тонкостях химической технологии.

¹⁷ Машиниста бумагоделательной машины или варщика целлюлозы заботят режимы производства и качество сырья, а не структура волокон древесины, и тем более, электронное строение атомов, из которых они состоят. Анализ сырья, проводимый в заводских лабораториях, позволяет контролировать качество будущей продукции и связан с разработанным технологическим режимом. Последнее – утверждает ГЛАВНЫЙ ТЕХНОЛОГ, а разрабатывает группа ученых в научно-исследовательских учреждениях.

Итак, древесина, в первом приближении, состоит из волокон, которые, в свою очередь, – из послойно закрученных **ФИБРИЛЛ**. Волокна скреплены между собой **МЕЖКЛЕТОЧНЫМ ВЕЩЕСТВОМ**. **ФИБРИЛЛЫ** – пучки **МАКРОМОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СВЯЗАННЫЕ** с углеводной частью **ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗАМИ**. Последние же образуют **ЛИГНОУГЛЕВОДНЫЕ** комплексы. Цель ученых – освободить неповрежденные волокна, удалив посторонние компоненты: межклеточное вещество. Для этого необходимо разорвать связи **УГЛЕВОДНОЙ ЧАСТИ ДРЕВЕСИНЫ С ЛИГНИНОМ**.

Простая на первый взгляд задача, осложняется тем, что разрушить лигноуглеводный комплекс – весьма непросто. Для этого применяют разные способы. К числу таких способов относятся и механический размол, и воздействие высокой температуры, и сольволиз¹⁸, и комбинация этих способов, включая химические воздействия. Наиболее удачными оказались воздействия водных растворов неорганических солей, таких, например, как **СУЛЬФИДЫ, ГИДРОСУЛЬФИДЫ, СУЛЬФИТЫ И ГИДРОСУЛЬФИТЫ** различных металлов.

Тем не менее, на сегодняшний день нет ни одного способа, который **не** разрушал бы одновременно и саму целлюлозу. Отсюда так много технологий и так сложна задача главного технолога – обеспечить свое предприятие наилучшей из существующих.

Невозможно разработать химическую технологию, не зная свойств веществ и особенностей их взаимодействий, а следовательно, и свойств элементов из которых они состоят. В основе всего этого лежит **ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ**.

4.2. Строение атомов. Периодическая система элементов

Атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого на определенных энергетических уровнях пребывают электроны (рис.4.1).

Орбитали существуют независимо от того, находится на них электрон (занятые орбитали) или отсутствует (вакантные орбитали). Атом каждого элемента, начиная с водорода и заканчивая последним полученным на сегодня элементом, имеет полный набор всех орбиталей на всех электронных уровнях. Их заполнение элек-

¹⁸ Сольволиз – реакция взаимодействия вещества с растворителем, см. раздел 6 «Растворы».

тронами происходит по мере увеличения порядкового номера, т.е., заряда ядра. Количество электронов в атоме определяется зарядом ядра. В периодической системе элементов порядковый номер элемента – это заряд ядра атома.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновым уравнением Шредингера [1–3], в результате решения которого появились **три** постоянные величины, определяющие энергию электрона и его положение вблизи ядра (n, l, m_L). Эти величины называются **квантовыми числами**. Четвертая величина (m_S) характеризует собственный момент вращения электрона и может быть положительной или отрицательной. Полученные величины обозначают латинскими буквами n, l, m_L и m_S :

n – главное квантовое число; l – побочное или орбитальное квантовое число; m_L – магнитное квантовое число; m_S – спиновое квантовое число, или спиновый момент.

Главное квантовое число (n) – может принимать любые целочисленные значения от 1, 2, 3... до ... ∞ и характеризует уровень энергии электрона, а также условный радиус атомной орбитали (АО), на которой он пребывает.

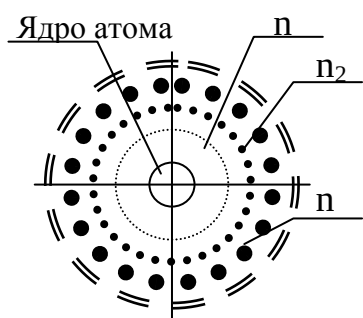


Рис 4.1

В Периодической системе элементов главное квантовое число означает **НОМЕР ПЕРИОДА**. Часто электронные уровни обозначают соответствующими буквами: К, L, М, N, О и т.д. На рис. 4.1 concentric окружности показывают положение атомных орбиталей с определенным уровнем энергий, соответствующих главным квантовым числам, при условии, что АО имеют форму сферы или полусфер, расположенных в пространстве относительно осей координат различными способами.

Орбитальное квантовое число (l) – характеризует различное энергетическое состояние электрона данного уровня. Тонкая структура **СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ**¹⁹ говорит о том, что электроны каждого энергетического уровня группируются в подуровни.

¹⁹ Существование спина, т. е. собственного момента импульса ядра, и связанного с ним магнитного момента было постулировано В. Паули в 1928 г. для объяснения так называемой сверхтонкой

Орбитальное квантовое число связано с *МОМЕНТОМ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА* при его движении относительно ядра атома, различные значения которого соответствуют различным решениям уравнения Шредингера, а следовательно, и различным АО. Орбитальное квантовое число определяет также форму электронного облака.

Изменение форм орбиталей связано с необходимостью поддерживать в атоме минимальную *ПОТЕНЦИАЛЬНУЮ ЭНЕРГИЮ* собственных электронов, поскольку это соответствует устойчивому равновесному состоянию. Когда электронов один или два, минимальная потенциальная энергия сохраняется за счет движения электрона в области, имеющей сферическую форму. Это обеспечивает ему кратчайшее расстояние до ядра.

На одном энергетическом уровне, например, при $n = 1$, могут находиться 2 электрона с противоположными спиновыми моментами. Количество электронов 3 или 4 вынуждает их перейти на более высокий уровень $n = 2$ с сохранением аналогичной формы орбитали. Однако существенное отличие одноэлектронного атома от многоэлектронного заключается в том, что в последнем (в результате взаимодействия электронов, их взаимного отталкивания и эффекта экранирования) происходит расщепление энергетического уровня на подуровни. В связи с этим на 2, 3, 4 и т.д. энергетических уровнях появляются новые формы существования электронов, т.е. новые формы АО с минимумом потенциальной энергии.

Новые формы АО, предположительно, полусферы, расположены в пространстве различным способом. Их энергия может быть близка энергии соответствующих уровней, но в больших периодах происходят значительные смещения.

На каждом энергетическом уровне существует свой набор атомных орбиталей. Значение l характеризует величину орбитального момента. Каждому целочисленному значению l от 0 до $n - 1$, соответствует определенная форма АО. Количество значений l строго определяется числом энергетических уровней. Так, при $n = 1$, l принимает одно значение 0; при $n = 2 \rightarrow l$ принимает два значения 0 и

структуры спектральных линий. Спектроскопическое изучение этого явления дало первое доказательство справедливости гипотезы Паули.

1; при $n = 3 \rightarrow l$ принимает три значения 0, 1, 2 и т.д. Формы орбиталей имеют свои обозначения:

0 – s (сферическая); 1 – p (две полусферы, на рис. 4.2 обозначены в виде объемных восьмерок); 2 – d (четыре полусферы или две полусферы и тор); 3 – f и т.п. На рис. 4.2 представлены АО s, p, d и f подуровней.

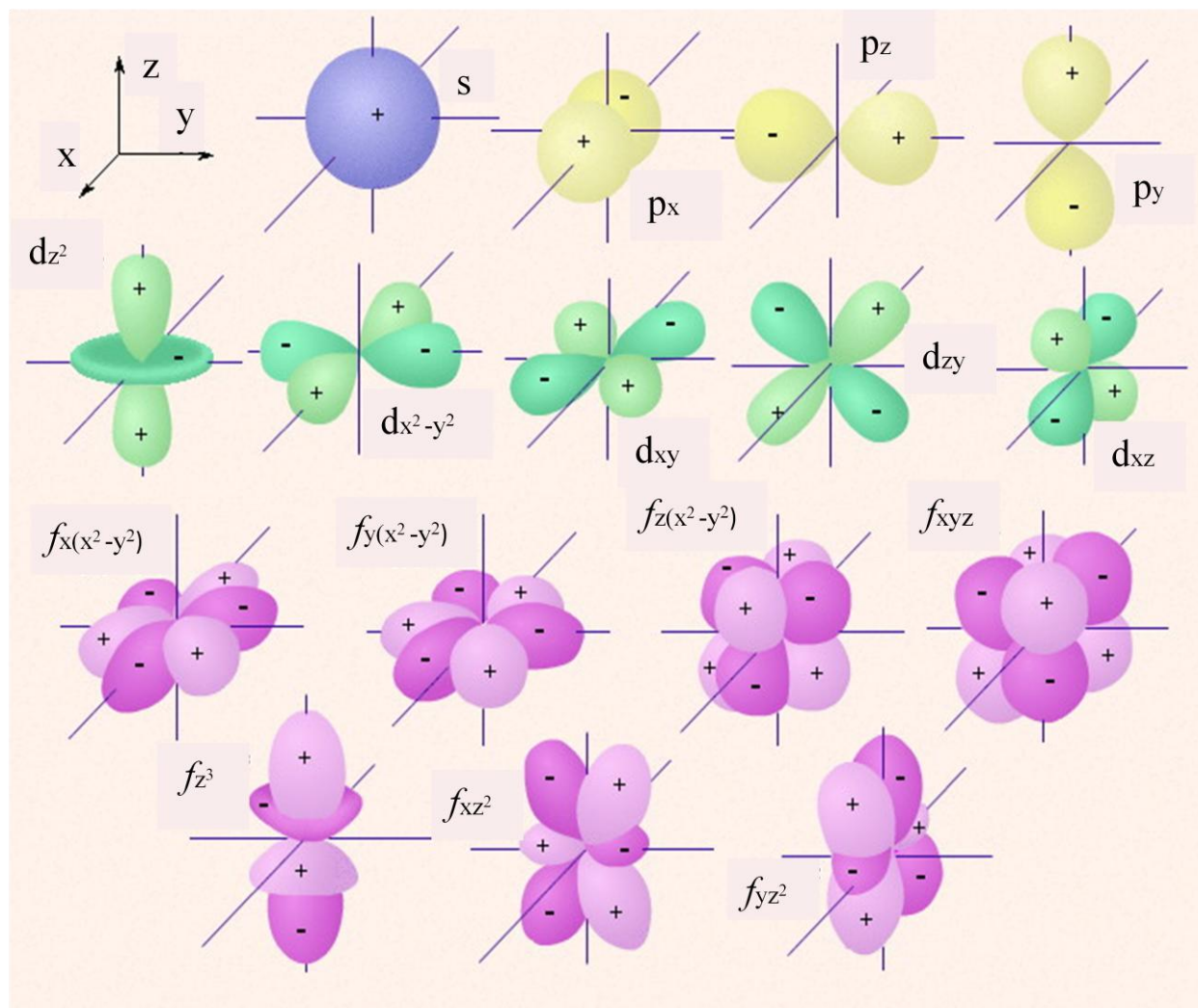


Рис. 4.2

Если энергетический уровень (n) обозначить в виде ячейки, то s – подуровню будет соответствовать 1 ячейка, p – подуровню 3 ячейки, d – подуровню 5 ячеек, f – подуровню 7 ячеек и т. д. При этом номер n записывается в виде цифры слева.

МАГНИТНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО (m_L) – характеризует **МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ** электрона и указывает на ориентацию электронного облака относительно избранного направления или относительно направления магнитного поля (расположение в пространстве **ВЕКТОРА**

ОРБИТАЛЬНОГО МОМЕНТА, как следствие, определяет величину его проекции на выбранную ось). Количество значений m_L можно рассчитать по формуле $2l + 1$. Магнитное квантовое число может принимать любые целые положительные и отрицательные значения, включая и ноль в пределах от -1 до $+1$. Например, если $l = 2$, то m_L имеет $2l + 1 = 5$ значений ($-2, -1, 0, +1, +2$). При $l = 3$ число значений равно $2l + 1 = 7$ ($-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$). Число значений магнитного квантового числа, которое равно $2l + 1$, – это число энергетических состояний, в которых могут находиться электроны данного подуровня. Таким образом, s – электроны имеют лишь одно состояние ($2l + 1 = 1$), p-электроны – 3 состояния ($2l + 1 = 3$), d и f – электроны – соответственно, 5 и 7 состояний. Энергетические состояния принято обозначать схематически энергетическими ячейками, изображая их в виде прямоугольников, а электроны – в виде стрелок в этих ячейках.

СПИНОВОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО (m_S) – объясняет возможность существования двух электронов на одной атомной орбитали. Оно определяет величину **СПИНА** квантовой системы (атома, иона, атомного ядра, молекулы), её собственный внутренний момент количества движения – величину **МОМЕНТА ИМПУЛЬСА**.

Это квантовое число может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$, в зависимости от того, параллельно или антипараллельно магнитному полю, обусловленному движением электрона вокруг ядра, ориентируется магнитное поле спина электрона.

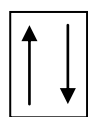
Два электрона (пара $\uparrow\downarrow$) с одинаковыми значениями квантовых чисел: n, l , но с противоположно направленными спинами называются спаренными или неподеленной электронной парой.

Таким образом, каждый электрон в атоме имеет свою полную строго индивидуальную характеристику, определяемую квантовыми числами. Последовательный перечень квантовых чисел в виде цифр, форм атомных орбиталей и числа содержащихся на них электронов называется **ЭЛЕКТРОННОЙ ФОРМУЛОЙ**.

В современной химии орбиталь – определяющее понятие, позволяющее рассматривать процессы образования химических связей и анализировать их свойства, при этом внимание сосредотачивают на орбиталях тех электронов, которые участвуют в образовании химических связей, т.е., **ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**, обычно это электроны последнего уровня.

Электроны заполняют атомные орбитали в соответствии с тремя основными положениями.

1. На одной орбитали одновременно может находиться только



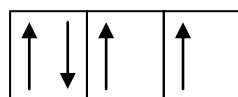
Возможный вариант нахождения двух электронов на одной АО

два электрона с противоположными спинами. Это утверждение называется **принципом Паули**. Если электрон с положительным спином обозначить стрелкой, направленной вверх, а с отрицательным

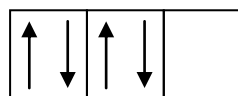
спином – вниз, то в одной ячейке окажется два электрона.

2. Суммарный спиновый момент электронов должен быть максимален (**правило Хунда**).

3. Электроны стремятся заполнить атомные орбитали с ми-



- верное заполнение АО, так как $\sum m_s = 0 + 1/2 + 1/2 = 1$



- неверное расположение электронов, так как $\sum m_s = 0$

нимальным значением энергии. Данное правило называется **правилом минимума энергии** и полностью соответствует правилу **Клечковского**, которое определяет минимальный уровень энергии АО по сумме $n + l$.

Изображение квантового состояния электронов в атоме называется **ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ДИАГРАММОЙ АТОМОВ**. Энергетическая диаграмма позволяет судить о состоянии электронов, которые могут находиться в ячейке в виде пары – *спаренные электроны* и по одному – *неспаренные*. Этот факт чрезвычайно важен для понимания химических свойств данного атома, поскольку спаренные и не спаренные электроны по-разному ведут себя при химических реакциях.

Построение энергетических диаграмм атомов d-элементов осуществляется в соответствии с правилом Клечковского. Суть правила состоит в том, что при равных значениях $n + l$ электроны заполняют сначала орбитали с меньшим значением n главного квантового числа. Начиная с третьего периода, в элементах появляются уровни с одинаковыми значениями энергии ($n + l$). Так, у элементов третьего периода остается незаполненная электронами d-орбиталь, которая имеет значение энергии ($n + l$), равное 5. Однако у элементов четвертого периода имеется орбиталь с уровнем энергии ($n + l$), равным 4 (s-орбиталь).

АО располагаются в соответствии с ростом энергии в следующем ряду: $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} \leq E_{3d} < E_{4p} < E_{5s} \leq E_{4d} < E_{5p} < E_{6s} \leq E_{4f} \leq E_{5d} < E_{6p} < E_{7s}$.

Энергетическая диаграмма атомных орбиталей может быть представлена графически (рис. 4. 3).

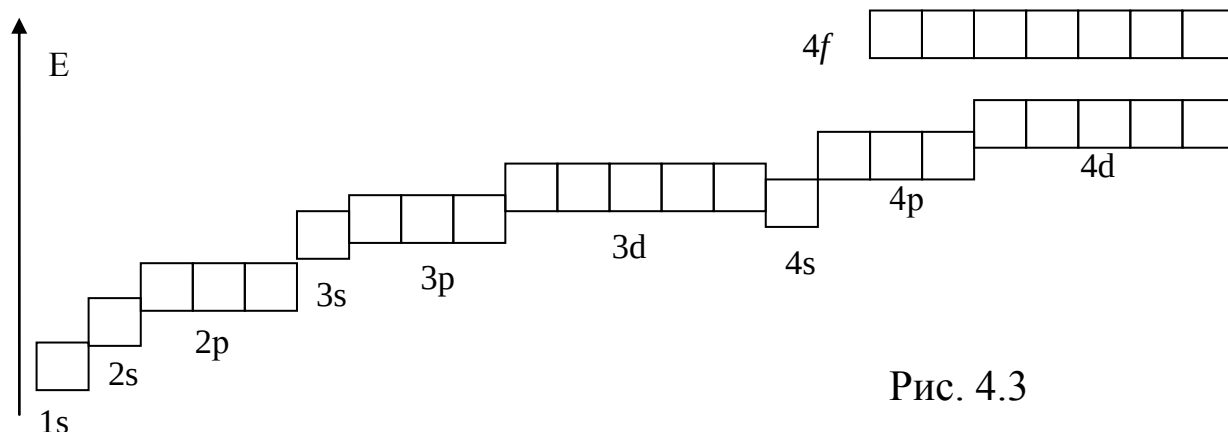
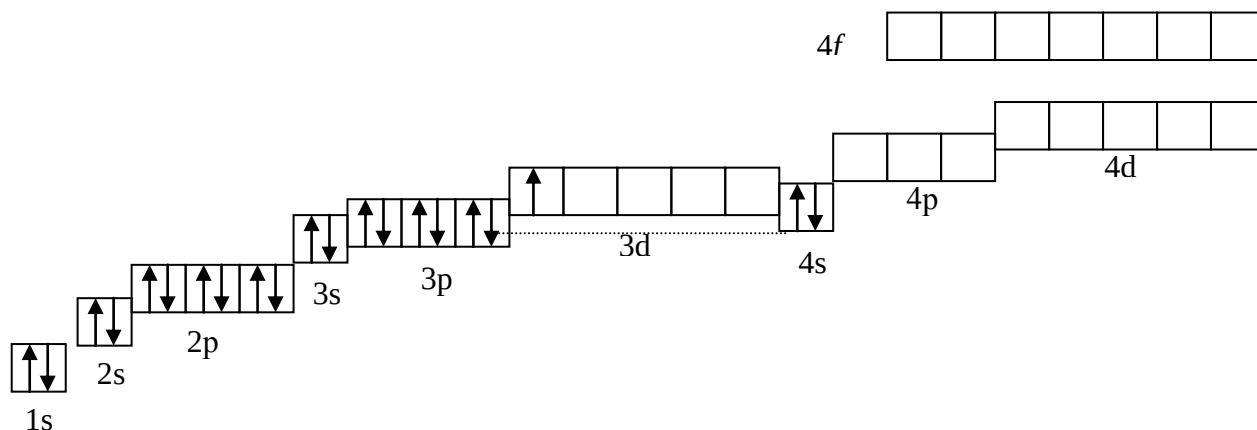


Рис. 4.3

ПРИМЕР 1:

У элемента скандия и последующих d-элементов электронами заполняется свободная d-орбиталь предыдущего периода.



В результате наложения энергетических уровней образуются внутренние и внешние слои. Электроны внешних слоев называются **валентными**, они участвуют в образовании химических связей между атомами. В Периодической системе элементы с одинаковым числом внешних уровней расположены друг под другом и образуют главные подгруппы: I – (A), II – (A), III – (A), IV – (A), V – (A), VI – (A), VII – (A), VIII – (A). На внешних уровнях у них, соответственно: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 электронов.

ПРИМЕР 2:

Один электрон на внешнем уровне у Li, Na, K и т.д., три электрона – у B, Al, Ga и т.д.

В побочных подгруппах: III – (B), IV – (B), V – (B), VI – (B), VII – (B), VIII – (B) номер группы – это сумма числа электронов на внешних s – орбиталях и d – орбиталях предыдущего уровня. Так, у Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe на внешнем уровне, соответственно, 3, 4, 5, 6, 7, 8 электронов. Тем не менее, для некоторых d – элементов II – (B): Zn, Cd и Hg валентность, равная 2, определяется номером группы (поскольку предыдущая d – АО заполнена электронами). Валентность элементов I – (B): Cu, Ag, Au обусловлена конфигурацией $(n - 1)d$ подуровня и ее энергией, поэтому для всех этих элементов характерна валентность 1, хотя устойчивость таких соединений для Cu, Ag, Au – различна. Элементы VIII – (B) подгруппы подразделяются на элементы «семейства железа», сходные с ним по свойствам (Co и Ni). Они имеют валентности 2 и 3. Элементы платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) могут проявлять большие значения валентностей: от 2 до 8. Более подробную информацию о них можно получить, изучив дополнительную литературу [4, 7, 8].

Энергетические диаграммы электронов внешних и предвнешних уровней **позволяют судить** об их валентности, которая и определяется числом внешних или внешних и предвнешних уровней, т. е. **о химических свойствах элементов главных и побочных подгрупп.**

Задания к разделу 4

1. Составить электронную (Э) и электронно–графическую формулы элемента 39, на основании Э формулы определить период, группу и подгруппу Периодической системы, в которых находится элемент.
2. Имеются ли ошибки в записях электронных конфигураций невозбужденных атомов $1s^2 2s^2 2p^5$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^5 4s^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$? Ответ мотивировать.
3. Привести полную электронную формулу элементов со следующей конфигурацией их внешних слоев: $3s^2$, $5s^2 p^1$, $6s^1$. У какого из элементов и почему более ярко выражены металлические свойства?
4. Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение $(n - 1)d$, ns, np – атомных орбиталей.
5. Для какого элемента электронная формула атомов не укладывается в общее эмпирическое правило: «На электронном слое

- атомов не бывает более 8 электронов»?
- Написать электронные формулы атомов As^0 , Bi^0 и иона Bi^{3+} .
 - Написать электронные формулы атома Cr^0 , ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} .
 - Написать электронные и электронно–графические формулы атома Ce^0 и иона Ce^{3+} .
 - В чем суть правила Хунда? Разместить шесть d–электронов по квантовым ячейкам d–подуровня. Чему равно их суммарное спиновое число?
 - Что следует понимать под волновыми свойствами электрона?
 - Что такое атомная орбиталь? Изобразить форму s–, p_x –, p_y – и d_{xy} –электронных облаков.
 - Составить электронные схемы следующих превращений $\text{Al}^0 \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$. Написать электронные формулы указанных атомов и ионов.
 - Составить электронные схемы превращений $\text{Pb}^0 \rightarrow \text{Pb}^{4+}$, $\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Написать электронные формулы.
 - Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов титана и криптона?
 - Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов урана и неона?
 - Атомы каких элементов имеют в невозбужденном состоянии следующие электронные конфигурации: $1s^2 2s^2 2p^4$, $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$?
 - Сколько электронных слоев у ионов S^{2-} , Si^{4+} , Se^{6+} , Γ ?
 - Составить электронные и электронно–графические формулы Te^0 , Te^{4+} , Te^{2-} .
 - Составить электронные и электронно–графические формулы As^0 , As^{3+} , As^{3-} .
 - Составить электронную (Э) и электронно–графическую формулы элемента 49, на основании Э формулы определить период, группу и подгруппу Периодической системы, в которых находится элемент.
 - Имеются ли ошибки в записях электронных конфигураций невозбужденных атомов $1s^2 2s^2 2d^5$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^5 3d^5 4s^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$? Ответ мотивировать.
 - Привести полную электронную формулу элементов со сле-

- дующей конфигурацией их внешних слоев: $4s^1, 5s^1, 6s^2p^1$. У какого из элементов и почему более ярко выражены металлические свойства?
23. Какие пары частиц имеют одинаковое электронное строение: 1) Na° и Na^+ ; 2) Na° и K° ; 3) Na^+ и F^- ; 4) Cr^{2+} и Cr^{3+} ? Доказать.
 24. Высший оксид состава ЭO_3 образует элемент с электронной конфигурацией внешнего электронного слоя: 1) ns^2np^1 ; 2) ns^2np^3 ; 3) ns^2np^4 ; 4) ns^2np^6 .
 25. Написать электронные формулы атома V° и ионов V^{3+} , Ti^{3+} .
 26. Написать электронные формулы атома Sn° и ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} .
 27. Какая частица НЕ содержит 18 электронов: Na^+ ; Cl^- ; Ar° ; K^+ ? Ответ мотивировать.
 28. В чем суть правила Хунда? Разместить пять d-электронов по квантовым ячейкам d-подуровня. Чему равно их суммарное спиновое число?
 29. Сила притяжения электронов внешнего слоя к ядру возрастает в ряду: 1) $\text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al}$; 2) $\text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$; 3) $\text{Br} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{As}$; 4) $\text{Sc} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{K}$. Доказать.
 30. Число электронов на 3d – орбиталях атома хрома в основном состоянии равно: 13; 6; 5; 4. Выбрать правильный ответ и обосновать.
 31. Составить электронные схемы следующих превращений $\text{Au}^\circ \rightarrow \text{Au}^{3+}$, $\text{Se} \rightarrow \text{Se}^{3+}$. Написать электронные формулы указанных атомов и ионов.
 32. Составить электронные схемы превращений $\text{Po}^\circ \rightarrow \text{Po}^{4+}$, $\text{Mg}^\circ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$. Написать электронные формулы.
 33. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов скандия и аргона?
 34. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов брома и неона?
 35. Атомы каких элементов имеют в невозбужденном состоянии следующие электронные конфигурации: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, $2s^2 2p^4$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$?
 36. Сколько электронных слоев у ионов S^{2-} , Se^{2-} , O^{2-} ?
 37. Составить электронные и электронно-графические формулы Tl° , Tl^{3+} , Tl^+ .

38. Составить электронные и электронно–графические формулы Ag^0 , Ag^+ , Au^{3+} .
39. Написать электронные формулы атома Cr^0 и ионов Cr^{6+} и Cr^{2+} .
40. Сколько электронных слоев у ионов S^{6+} , Se^{6+} , Te^{6+} ?
41. Составить электронные схемы превращений $\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}^{4+}$, $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$. Написать электронные формулы.
42. Привести примеры элементов, у которых электронами заполнены d_{xz} –, d_{yz} – и d_{xy} – формы атомных орбиталей.

5. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь, образованная за счет обобществленных между атомами пар электронов, называется ковалентной химической связью (КХС).

В целлюлозно–бумажном производстве со связями такого типа мы сталкиваемся, пытаясь удалить лигнин при варке древесины. Так, связь между лигнином и гемицеллюлозами образована простыми, *сложноэфирными и фенилгликозидными связями*²⁰.

Справиться с этой непростой задачей нельзя, не вспомнив основы теории химического взаимодействия.

Обычно ковалентная химическая связь образуется посредством электронных пар и характеризуется пятью факторами:

- 1) **ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ, $E_{\text{св}}$, кДж/моль** – энергия, затраченная на разрыв химической связи;
- 2) **ДЛИНА СВЯЗИ, l , м** – расстояние между ядрами атомов, зависящее от степени перекрывания электронных облаков;
- 3) **НАСЫЩАЕМОСТЬ** – фактор, определяемый конечным числом валентных электронов;
- 4) **ПОЛЯРНОСТЬ** – показатель, определяемый разностью в электроотрицательностях элементов;
- 5) **НАПРАВЛЕННОСТЬ** – свойство ковалентной связи, определяющее геометрическую структуру молекулы.

Некоторые из этих характеристик необходимо рассмотреть более подробно. К их числу относятся **полярность** и

²⁰ Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник - 2-е изд., испр. – СПб.: - «Лань», 2010. – 624 с.; Дудкин М. С., Громов В. С., и др. Гемицеллюлозы. — Рига: — «Зинатне», 1991.- 488 с.

НАПРАВЛЕННОСТЬ.

Если в химическую связь вступают два одинаковых атома, связь считается **неполярной**, поскольку общая электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам.

ПРИМЕР 1: $\text{H} - \text{H} \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$; $\text{O} - \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ и т.д.

Если же молекула образована из различных элементов, ковалентная связь считается **полярной**. В полярной ковалентной химической связи электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома. Наиболее электроотрицательными считаются галогены, кислород, азот, сера и т.д. Наименее электроотрицательными – атомы щелочных и щелочноземельных металлов. При образовании КХС каждый атом получает, соответственно, **частичный эффективный заряд** (δ), в результате этого такие молекулы обладают **электрическим моментом диполя** (μ), или **дипольным моментом**. Дипольный момент определяют по формуле: $\mu = l \cdot \delta$. Он является одной из важнейших характеристик химических соединений, который, в частности, определяет их растворяющую способность по отношению к другим веществам.

ПРИМЕР 2: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$; $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$.

Если же в химическую связь вступают атомы с резко отличающейся электроотрицательностью, например, галоген и щелочной металл, то происходит практически полное смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного элемента. Каждый из них при этом, получает единичный заряд. Такой частный случай образования химической связи называется **ионной связью**.

ПРИМЕР 3:

Na^+Cl^- ; K^+I^- и т. д.

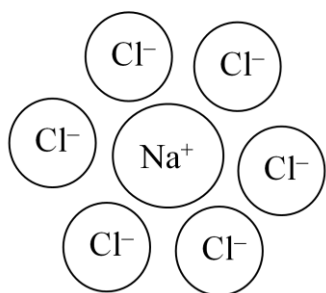


Рис. 5.1.

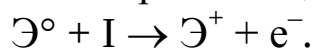
Соединения ионного типа, в отличие от других, не имеют насыщенности, поскольку в действие вступают силы кулоновского притяжения, и каждый единичный заряд может удерживать около себя большое число зарядов другого знака (рис. 5.1).

Такие соединения в твердом состоянии образуют **ионные кристаллические решетки**.

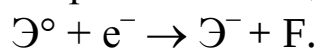
Если в химическую связь вступают атомы металлов, имеющие

подвижные электроны, в том числе большое количество электронов на предвнешней АО, то образуются зоны с близкими значениями энергий. Электроны, находящиеся на АО, способны легко перескакивать из зоны одного металла в зону другого и становятся общими для положительно заряженных ядер металлов. Такая связь называется **МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ**. Металлическая связь, благодаря обобществлению электронов, имеет ту же природу, что и KXC^{21} , хотя отличается от последней некоторыми особенностями.

Металлические свойства элементов характеризуются показателем **ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ**. Энергией ионизации (I) называется энергия, необходимая для отрыва электрона от ядра атома



Неметаллические свойства характеризуются **ЭНЕРГИЕЙ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ (F)**. Эта та энергия, которая выделяется при присоединении электрона, она равна энергии ионизации, но противоположна ей по знаку



Энергию ионизации и энергию сродства к электрону можно отнести как к единичному атому, так и к 1 моль атомов [3, 4, 5].

В первом случае их выражают в электрон-вольтах (эВ/атом), во втором – в килоджоулях (кДж/моль). $1 \text{ эВ/атом} = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ кДж/атом}$ или $1,6 \cdot 10^{-22} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 96,5 \text{ кДж/моль}$.

Способность элемента оттягивать на себя электроны, участвующие в образовании химической связи, называется ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬЮ.

Самые электроотрицательные элементы находятся в правой верхней части таблицы Менделеева.

Если же два элемента находятся близко по отношению друг к другу, то характер смещения определяется величинами относительных электроотрицательностей атомов [6] (см. **ПРИЛОЖЕНИЕ 4**).

НАПРАВЛЕННОСТЬ ковалентной химической связи характеризует способы перекрывания атомных орбиталей.

Причина направленности связи заключается в том, что перекрывание электронных орбиталей возможно только при их определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую элек-

²¹ Блейкмор Дж. Физика твердого тела пер. с англ.- М., 1988.

тронную плотность в области их перекрывания. В этом случае образуется наиболее прочная химическая связь.

В зависимости от свойств симметрии, атомные орбитали могут перекрываться вдоль оси, по которой соединены ядра атомов, перпендикулярно этой оси или в параллельных плоскостях, при полном совпадении расположения форм d-АО.

Перекрывание вдоль прямой линии, проведенной через ядра взаимодействующих атомов, называется σ -связью. Сигма – связь может образоваться, если перекрываются следующие виды АО: s-s, s- $p_{x,y,z}$, s- $d_{x^2-y^2}$, s- d_{z^2} , p_y-p_y , $p_z-d_{z^2}$ и т.д., таким образом, практически все формы орбиталей способны располагаться вдоль этих осей.

π -связь образуется перпендикулярно осям, связывающим ядра атомов. π – перекрыванию подвергаются АО, если между ядрами вдоль оси уже образовалась σ -связь. Дополнительное перекрывание за счет π -связи укорачивает расстояние между ядрами и в целом упрочняет молекулу.

Энергия π -связи меньше, чем у σ -связи, поэтому двойные и тройные связи легче подвергается разрыву, а многие органические молекулы непредельного ряда могут быть более реакционноспособными.

В составе одной молекулы могут существовать одна или две π -связи. π – перекрыванию подвергаются p_y-p_y , p_y-d_{xy} , $d_{xy}-d_{xy}$, $d_{z^2}-d_{z^2}$ и т.д.

δ -связь – наиболее редкий и сложный тип перекрывания, образуется в параллельных плоскостях и только между определенными типами d_{xz} , d_{zy} , d_{xy} – орбиталей. Такая связь встречается в составе комплексных соединений. Энергия δ -связи наименьшая [1, 8].

Для объяснения природы ковалентной химической связи и механизма ее образования используют преимущественно две основные теории: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

5.1. Основы метода молекулярных орбиталей (ММО)

Метод молекулярных орбиталей базируется на том, что каждая МО представлена в виде алгебраической суммы (линейной комбинации) АО. Например, в молекуле H_2 в образовании МО могут участвовать только 1s атомные орбитали двух атомов водорода. Соответственно, образуются две МО, каждая из которых представ-

ляет собой сумму и разность АО.

Если обозначить молекулярную орбиталь как σ , то можно записать возможные варианты:

$$\sigma_{1s} = C \cdot 1s_1 + C \cdot 1s_2 \text{ и } \sigma_{1s}^* = C \cdot 1s_1 - C \cdot 1s_2,$$

где C – коэффициенты, учитывающие доленое участие АО, а $1s_1$ и $1s_2$ – орбитали первого уровня, первого и второго атомов H_2 , соответственно. Поскольку атомы водорода одинаковые, то и значения C будут также одинаковые. Сумма атомных орбиталей возникает при нахождении электронов в области перекрывания.

Отрицательно заряженное электронное облако, сконцентрированное в межъядерном пространстве, притягивает положительно заряженные ядра и соответствует **связывающей молекулярной орбитали** (для первого энергетического уровня – σ_{1s}). Если же электроны отсутствуют в области перекрывания, образуется молекулярная орбиталь с нулевой плотностью в межъядерном пространстве (σ^0). Это соответствует **разрыхляющей молекулярной орбитали** (для первого уровня – σ_{1s}^*).

ММО основан на ряде принципов, которые объясняют, что происходит с АО после вступления атомов в химическую связь. Это помогает объяснить, при каких обстоятельствах может образоваться молекула или другая частица, и какими свойствами они могут обладать.

Принципы:

1. Из двух атомных орбиталей с близкими значениями энергий образуются две новые молекулярные орбитали, одна из которых связывающая, а другая разрыхляющая. Причем энергия разрыхляющих орбиталей всегда выше, чем энергия связывающих.

Все виды МО

Атомные орбитали	Молекулярные орбитали
$1s - 1s$	$\rightarrow \sigma_{1s}^*$ – разрыхляющая
	$\rightarrow \sigma_{1s}$ – связывающая
$2s - 2s$	$\rightarrow \sigma_{2s}^*$ – разрыхляющая
	$\rightarrow \sigma_{2s}$ – связывающая
$2p_x - 2p_x$	$\rightarrow \sigma_{2p_x}^*$ – разрыхляющая
	$\rightarrow \sigma_{2p_x}$ – связывающая
$2p_y - 2p_y$	$\rightarrow \pi_{2p_y}^*$ – разрыхляющая
	$\rightarrow \pi_{2p_y}$ – связывающая
$2p_z - 2p_z$	$\rightarrow \pi_{2p_z}^*$ – разрыхляющая
	$\rightarrow \pi_{2p_z}$ – связывающая

можно расположить в ряд по возрастанию энергий:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*.$$

2. Молекулярные орбитали описываются волновой функцией подобно АО, и поведение электронов на МО подчиняется принципам и правилам, характерным для АО.

3. Электроны в МО одновременно принадлежат всем ядрам атомов.

4. Согласно этому методу молекула образуется, если кратность связи > 0 . Величина кратности связи рассчитывается по формуле

$$\omega = (\Sigma n - \Sigma n^*)/2,$$

где n^* и n – число электронов, находящихся на разрыхляющих и связывающих орбиталях, соответственно.

Правила построения молекул по методу МО

1) Область пространства делится на три равные части. В центре строятся МО будущей молекулы.

2) Слева – АО менее электроотрицательной частицы или более положительного иона. Справа – АО более электроотрицательной частицы или более отрицательного иона.

3) Заполнение МО производится с орбиталей более низких значений энергий, т.е. снизу вверх, в соответствии с правилом Хунда и принципом Паули.

На рис. 5.2. приведен пример образования молекулы NO.

4). Кратность связи определяется по выше-приведенной формуле. Для молекулы оксида азота (II) она составляет:

$$\omega = (8 - 3)/2 = 2,5;$$

такая молекула существует и является достаточно прочной.

При сравнении частиц, построенных методом молекулярных ор-

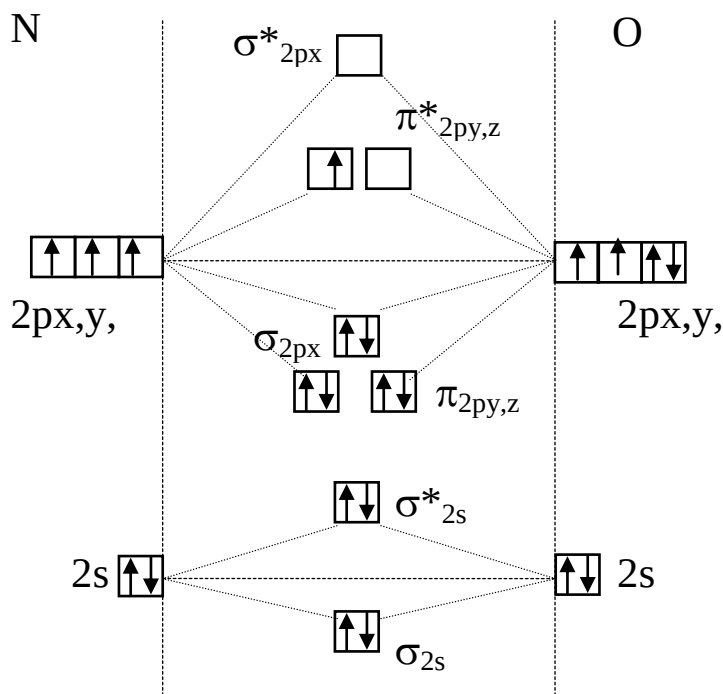


Рис. 5.2

биталей, учитывается, что более прочная частица обладает более высоким значением кратности связи.

Метод молекулярных орбиталей позволяет объяснить существование частиц с дробным значением кратности связи и, таким образом, объяснить существование некоторых ионов, как H_2^+ или O_2^+ и т.п. Кроме того, ММО позволяет судить о магнитных свойствах молекул. Поскольку магнитные свойства молекул объясняются наличием неспаренных электронов, полученная нами частица NO обладает **ПАРАМАГНИТНЫМИ** свойствами.

Молекула кислорода (рис. 5.3), благодаря наличию двух неспаренных электронов у каждого атома, должна быть **ДИАМАГНИТНА**. В действительности, она обладает парамагнитными свойствами.

ММО позволяет объяснить этот факт на основании того, что МО молекулы кислорода имеют на разрыхляющих π^* орбиталях два неспаренных электрона. Кратность связи полученной частицы

$$\omega = (8 - 4)/2 = 2.$$

Молекула существует, но по прочности уступает оксиду азота (II). Если же в будущей молекуле не существует орбиталей, близких по значению энергий, то новая МО остается **НЕСВЯЗЫВАЮЩЕЙ** (σ° или π°).

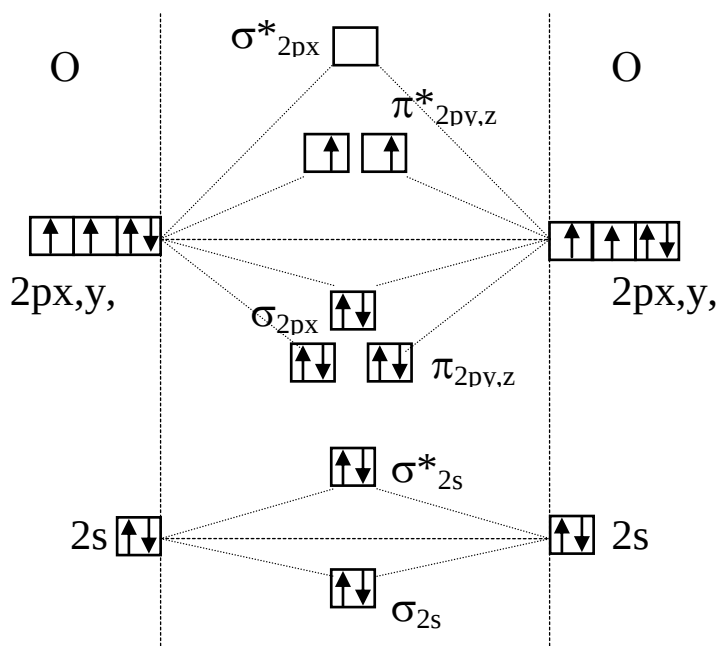


Рис. 5.3

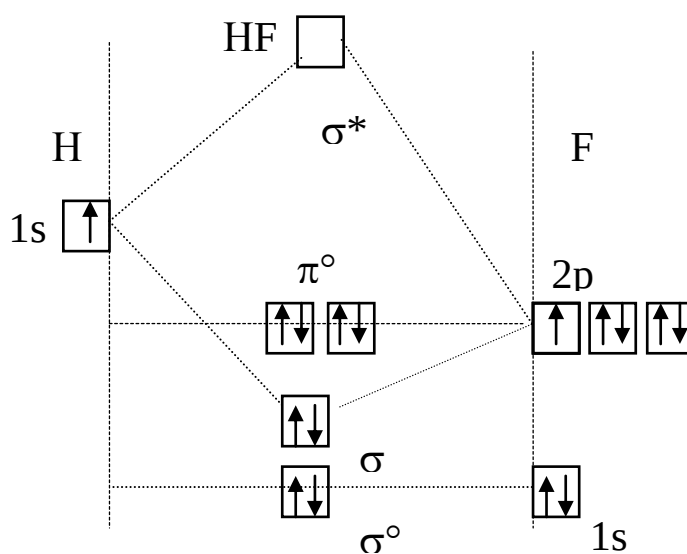


Рис. 5.4

Такая ситуация может возникнуть при взаимодействии мало-орбитального атома водорода и многоорбитального атома фтора (рис.5.4). Кратность связи такой молекулы равна 1.

5.2. Метод валентных связей (МВО)

В методе валентных связей рассматриваются три возможных варианта образования КХС: **обменный**, **донорно–акцепторный** и **дативный**.

Обменный тип связи возникает при наличии двух неспаренных электронов, по одному у каждого атома.

ПРИМЕР 4: $\text{H}\uparrow + \uparrow\text{Cl} \rightarrow \text{H}:\text{Cl}$.

Донорно–акцепторный (ДА) тип связи образуется, если у одного из атомов имеется неподеленная электронная пара, а у другого – свободная атомная орбиталь.

ПРИМЕР 5: $\uparrow\downarrow \text{NH}_3 + \square \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

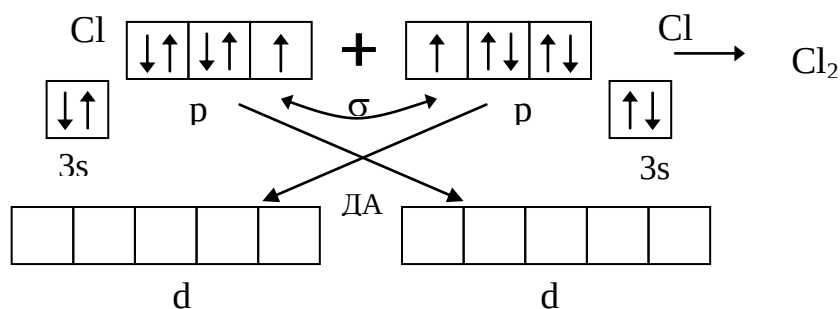
По принципу донорно-акцепторных взаимодействий образованы соединения, называемые **координационными** [1,9,10], или **комплексными** ($[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$ и др.).

Дативный (смешанный) тип связи образуется при наличии обоих типов связи между двумя атомами.

ПРИМЕР 6:

Два атома хлора связаны между собой обоими типами КХС.

Метод валентных связей предполагает, что АО каждого ато-



ма перед вступлением в химическую связь претерпевают изменения энергии и формы. Явление выравнивания энергии атомных орбиталей, сопровождающееся изменением формы, называется **гибридизацией**. В зависимости от участия видов атомных орбиталей, образуются различные типы гибридизации, которым соответствуют различные формы молекул (**ПРИЛОЖЕНИЕ 5**).

1. Если в образовании химической связи участвуют **1s–** и **1p–**

АО, тип гибридизации называется **sp** -гибридизацией и соответствует линейной форме молекулы. По этому принципу образуются молекулы BeCl_2 .

2. Если в образовании σ связи участвуют **$1s$** - и **$2p$** -орбитали, возникает **sp^2** -тип гибридизации, соответствующий плоской треугольной структуре. Плоский треугольник может перейти в угловую молекулу, если на s -АО имеется электронная пара, которая не принимает участия в образовании связи (например – SnCl_2). Возникают 3-и гибридные орбитали, 2-е из которых одинаковые и связаны с атомами хлора σ связями. Третья гибридная орбиталь – электронная пара. Электронная пара способна сильнее отталкивать от себя две другие, в результате этого, валентный угол между атомами хлора будет меньше 120° . В этом случае целесообразна запись: **$sp^2 \rightarrow p^2$** , переход **sp^2** -гибридизации в участие **p^2** –АО.

3. При участии в σ – связях **$1s$** - и **$3p$** -орбиталей образуется **sp^3** – тип гибридизации, соответствующий тетраэдрической форме молекулы с углом – $109^\circ 3'$.

По этому типу построены молекулы метана, оксида кремния, иона аммония и т.д.

При наличии неподеленной электронной пары на s – орбитали тетраэдрическая структура переходит в тригональную пирамиду (**$sp^3 \rightarrow p^3$**) – участие только трех равноценных p – АО. Этому варианту соответствует молекула аммиака²².

Тетраэдрическая гибридизация электронной пары отличается от трех других. Валентный угол между атомами водорода также отличается от тетраэдрического угла, хотя и близок ему, и составляет $107^\circ 2'$.

Если же неподеленных пар две (H_2O), тригональная пирамида может перейти в угловую молекулу с участием **p^2** – АО. Валентный угол становится равным $104^\circ 5'$. Подобные структур-ы характерны для водородных соединений элементов VI–А подгруппы: H_2S , H_2Se , H_2Te и т.п., у которых этот угол уменьшается до $92^\circ - 89^\circ$, в связи с более сильным отталкиванием электронных пар и увеличением атомного радиуса p – элементов.

²² <http://him.1september.ru/2003/12/4.htm> Учебная книга по химии О. С. Зайцев. Учебник ♦ задачник ♦ лабораторный практикум ♦ научные рассказы для чтения.

4. Участие 5 электронов ($\bar{e}$), связанных σ связями, образует sp^3d – тип гибридизации, который соответствует тригональной бипирамиде, которая при наличии неподеленных электронных пар может перейти в p^3d – или p^2d – типы гибридизации, соответствующие *ИСКАЖЕННОМУ ТЕТРАЭДРУ*, *ТРИГОНАЛЬНОЙ ПИРАМИДЕ* и тому подобное.

5. Участие 6 $\bar{e}$, связанных σ связями, образует sp^3d^2 – тип гибридизации, который соответствует октаэдрической бипирамиде (SCl_6). При наличии неподеленных электронных пар, эта гибридизация преобразуется в p^3d^2 – *ОКТАЭДРИЧЕСКУЮ ПИРАМИДУ* ($BrCl_5$), dsp^2 – в *ПАРАЛЛЕЛОГРАММ* (XeF_4), sp^3 – в *ИСКАЖЕННЫЙ ТЕТРАЭДР* (SO_2Cl_2) и т.п. Существует также и ряд других типов гибридизации.

Задания к разделу 5

При ответе на следующие вопросы требуется применение знаний ММО и МВС, а также расчет разности электроотрицательностей элементов.

1. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях: NH_3 , PCl_5 , Cl_2 , H_2Se ?
2. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях: H_2Te , CCl_2F_2 , CH_3Cl , OF_2 ?
3. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких элементах связь будет носить более ионный характер: $NaCl$, $AlCl_3$, Br_2O , MgJ_2 , HCl .
4. Сопоставить степень ионности связи по величинам относительных электроотрицательностей в молекулах $NaBr$, $AlCl_3$, CS_2 , OF_2 (см. **ПРИЛОЖЕНИЕ 4**).
5. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких веществах связь между элементами будет носить более ионный характер: $BaCl_2$, CF_4 , Cl_2O , $SrCl_2$, HJ .
6. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких веществах связь между элементами будет носить более ионный характер: $RbCl$, CCl_2F_2 , ZnO , $BeCl_2$, NH_3 .
7. Сопоставить степень ионности связи по величинам относительных электроотрицательностей в молекулах $SnCl_2$, CaF_2 , SiH_4 , CF_4 .
8. Из элементов Al , Zn , B , P выбрать те, которые могут быть донорами электронной пары, и те, которые могут быть ее акцеп-

- торами, при образовании донорно–акцепторной связи.
9. Молекула этилена $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ плоская, углы между связями $\text{C}-\text{H}$ и связью $\text{C}-\text{C}$ равны 120° . Описать химические связи в молекуле этилена. Какие орбитали участвуют в образовании этих связей?
 10. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей: H_2Se , CH_3COOH , HCOOH , P_4O_{10} , H_2O_2 ? Как это сказывается на их свойствах?
 11. Почему молекула ClO_3 способна образовывать димеры?
 12. Почему молекула ClO неспособна образовывать димеры?
 13. Почему молекула NO неспособна образовывать димеры?
 14. Описать строение комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Указать доноры и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
 15. Описать строение комплексного иона $[\text{Al}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Указать доноры и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
 16. Как объясняет метод валентных связей строение комплексов состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$? Определить формы комплексных ионов.
 17. Каков механизм образования донорно–акцепторной связи?
 18. Какие орбитали использованы для образования связей в ионах BF_4^- , H_3O^+ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Показать пространственное строение этих ионов.
 19. Из элементов P , O , Cl , Fe выбрать те, которые могут быть донорами электронной пары, и те, которые могут быть ее акцепторами, при образовании донорно–акцепторной связи.
 20. Из элементов S , Sc , Se , Si выбрать те, которые могут быть донорами электронной пары, и те, которые могут быть ее акцепторами, при образовании донорно–акцепторной связи.
 21. Какую форму имеет молекула ацетилен? Какие углы могут быть между связями $\text{C}-\text{H}$ и связью $\text{C}-\text{C}$? Описать химические связи в молекуле ацетилена. Какие орбитали использованы для образования этих связей?
 22. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей: H_2O_2 , H_2Te , HJ ? Как это сказывается на их свойствах?
 23. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет об-

- разования водородных связей: Na_2O_2 , HBr , CH_4 ? Как это сказывается на их свойствах?
24. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей: HClO_4 , NH_3 , HBrO_3 ? Как это сказывается на их свойствах?
 25. Как методом валентных связей объяснить строение комплексов состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]^\circ$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$?
 26. Почему молекула ClO_2 не способна образовывать димеры?
 27. Какие соединения называются анионными комплексами? Привести пример. В приведенном примере определить тип гибридизации орбиталей и показать пространственное строение комплексного иона.
 28. Как методом валентных связей объяснить строение комплексов состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$?
 29. Какие орбитали использованы для образования связей в молекулах AlCl_3 , NH_3 , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$? Показать их строение.
 30. Описать строение комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Указать частицу, являющуюся донором, и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
 31. Как методом валентных связей объяснить строение комплексов состава $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{+3}$, $[\text{AuCl}_4]^\circ$, $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{-2}$?
 32. Как методом валентных связей объяснить строение комплексов состава $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{-3}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$?
 33. Каков механизм образования связей обменного типа (привести 3 примера)?
 34. Какие орбитали использованы для образования связей в ионах AuCl_4^- , O_2^{2-} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Показать строение этих ионов.
 35. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях: H_2S , KH , HBr , CCl_4 ?
 36. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях: H_2O , NaN , HF , CH_4 ?
 37. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких хлоридах связь элемент–хлор будет носить более ионный характер: NaCl , CCl_4 , Cl_2O , MgCl_2 , HCl .
 38. Сопоставить степень ионности связи по величинам относитель-

- ных электроотрицательностей в молекулах NaF , AlF_3 , CF_4 , OF_2 .
39. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких веществах связь между элементами будет носить более ионный характер: CaCl_2 , Cl_4 , Br_2O , BaCl_2 , HI .
 40. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких веществах связь между элементами будет носить более ионный характер: CsCl , CS_2 , BaO , AlCl_3 , HF .
 41. Сопоставить степень ионности связи по величинам относительных электроотрицательностей в молекулах ZnCl_2 , CaF_2 , CH_4 , MgF_2 .
 42. Из элементов B , Cl , N , S выбрать те, которые могут быть донорами электронной пары, и те, которые могут быть ее акцепторами, при образовании донорно-акцепторной связи.
 43. Молекула ацетилена плоская, углы между связями $\text{C}-\text{H}$ и связью $\text{C}-\text{C}$ равны 180° . Описать химические связи в молекуле ацетилена. Какие орбитали участвуют в образовании этих связей?
 44. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей: H_2S , H_2O , HJ , NH_3 , HF , CCl_4 ? Как это сказывается на их свойствах?
 45. Почему молекула NO_2 способна образовывать димеры?
 46. Описать строение комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Указать частицу, являющуюся донором, и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
 47. Как методом валентных связей объяснить строение комплексов состава $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^\circ$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$?
 48. Привести пример образования донорно-акцепторной связи.
 49. Какие орбитали использованы для образования связей в ионах: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, H_3O^+ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Показать их пространственное строение.
 50. Из элементов Al , Cs , Ni , Se выбрать те, которые могут быть донорами электронной пары, и те, которые могут быть ее акцепторами, при образовании донорно-акцепторной связи.
 51. Может ли молекула этана быть плоская, а углы между связями $\text{C}-\text{H}$ и связью $\text{C}-\text{C}$ быть равными 120° ? Описать химические связи в молекуле этана. Какие орбитали использованы для их обра-

зования?

52. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей: H_2O , H_2Te , HI , NH_3 , HBr , CH_4 ? Как это сказывается на их свойствах?
53. Может ли молекула ClO_2 образовывать димеры, и почему?
54. Какие соединения называются катионными **комплексам**и? Привести пример. В приведенном примере определить тип гибридизации орбиталей и показать пространственное строение комплексного иона.
55. Как методом валентных связей объяснить строение комплексов состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$?
56. Какие орбитали использованы для образования связей в ионах Al^{3+} , NH_4^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Показать тип гибридизации и пространственное строение указанных частиц.
57. Какие соединения называются нейтральными **комплексам**и? Привести пример. В приведенном примере определить тип гибридизации орбиталей и показать пространственное строение комплексного иона.
58. Как методом валентных связей объяснить строение комплексов состава $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN}^-)_6]^{3-}$?
59. Сравнить механизмы образования связей обменного типа, донорно-акцепторный и дативный (привести примеры).
60. Какие орбитали использованы для образования связей в молекулах $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, H_2O_2 , $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Показать их пространственное строение.
61. Как методом валентных связей объяснить строение комплексов состава $[\text{Co}(\text{CN})(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_2$; $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$?
62. Молекулы N_2 , CO , BF являются изоэлектронными. Нарисовать энергетические диаграммы, указать валентность N, C, B.
63. Изменяется ли длина связей между атомами в ряду и почему:
 O_2^{2-} , O_2^- , O_2 , O_2^{2+} ?
64. Какая из частиц CO , CO^+ или CO^- характеризуется более высокой энергией связи? Объяснить, почему.
65. Показать невозможность существования следующих частиц; Ne_2 , Be_2 , Mg_2 , Ca_2 с помощью ММО.
66. Описать электронные структуры молекул I_2 , P_2 , BeO , MgO . Ка-

- кова кратность связи каждой из указанных молекул?
67. Объяснить с помощью МВС, почему молекула CO_2 линейная, а SO_2 - угловая.
 68. В какой из частиц энергия связи $\text{C}-\text{N}$ будет наибольшей, CN° , CN^- ? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
 69. В какой из частиц CF^+ , NF энергия связи между атомами будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
 70. Как с помощью метода молекулярных орбиталей можно объяснить сходство в свойствах N_2 и CO ?
 71. Используя энергетические диаграммы частиц O_2^- , O_2^{2+} , показать, какая из них характеризуется максимальной прочностью связи $\text{O}-\text{O}$.
 72. Объяснить с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей изменение энергии диссоциации молекул в ряду F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .
 73. Показать отличие в форме молекул N_2O и NO_2 . Ответ мотивировать с позиций метода валентных связей.
 74. Почему устойчив оксид углерода (II)? Ответ мотивировать с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей.
 75. Как методом валентных связей объяснить то, что в молекулярном ионе F_2^{2+} энергия связи больше, чем в молекуле F_2 ?
 76. Описать электронное строение молекул CO и CN с позиций МВС и ММО. Какая из молекул характеризуется большей кратностью связи?
 77. Как методом МО объяснить то, что в ионе O_2^{2-} энергия связи отличается от энергии связи в молекуле O_2 ?
 78. Описать электронное строение частиц NO^+ и CN^- с позиций МВС и ММО. Какая из них характеризуется большей кратностью связи?
 79. Какая из частиц N_2 или N_2^- характеризуется более высокой энергией связи? Объяснить, почему.
 80. Показать возможности существования следующих частиц; H_2^- , Na_2 , F_2^+ , P_2 с помощью метода молекулярных орбиталей.
 81. Описать ММО электронные структуры частиц: $[\text{CN}]^-$, N_2 , NO ,

- ВН. Какова кратность связи каждой из указанных молекул?
82. Объяснить с помощью метода молекулярных орбиталей, почему отрыв одного электрона от молекулы N_2 приводит к ослаблению связи, а от молекулы O_2 – к ее упрочнению.
 83. В какой из частиц CN° , CN^+ энергия связи $C-N$ будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
 84. В какой из частиц NF° , NF^+ энергия связи между атомами будет наибольшей? Доказать методом молекулярных орбиталей.
 85. Как с помощью метода валентных связей можно объяснить отличие в свойствах NO_2 и CO_2 ? Какая из молекул обладает полярными свойствами?
 86. Используя энергетические диаграммы частиц O_2^{2-} , O_2° , показать, какая из них характеризуется минимальной прочностью связи $O-O$.
 87. Объяснить с позиций ММО и МВС изменение энергии диссоциации молекул в ряду O_2 , P_2 , N_2 .
 88. Почему устойчив молекулярный азот? Какова кратность связи в молекуле N_2 ? Ответ мотивировать с позиций ММО и МВС.
 89. Почему кратность связи в оксиде углерода (II) различна по ММО и МВС? Рассчитать кратность по обоим методам.
 90. Нарисовать энергетические диаграммы, указать валентность N, C, B. Могут ли существовать их двухатомные молекулы? Доказать ММО.
 91. Чем объяснить укорочение связей между частицами в ряду:

	Cl_2° ,	Cl_2^+ ,	ClF
l , нм	0,189	0,163	0,199
 92. Какая из частиц NO , NO^+ или NO^- характеризуется более высокой энергией связи? Объяснить, почему.
 93. Показать возможности существования следующих частиц; He^+ , B_2 , F_2^- , H_2^- с помощью метода молекулярных орбиталей.
 94. Описать электронные структуры молекул F_2 , C_2 , CO , NO . Какова кратность связи каждой из указанных молекул?
 95. Объяснить с помощью ММО, почему отрыв одного электрона от молекулы H_2 приводит к ослаблению связи, а от молекулы O_2 – к ее упрочнению.
 96. В какой из частиц энергия связи будет наибольшей: $H-F$, $H-Cl$,

- H–Br? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами. Построить диаграммы ММО.
97. В какой из частиц CF^+ , NF^+ энергия связи между атомами будет наибольшей? Построить диаграммы ММО.
98. Как с помощью метода молекулярных орбиталей можно объяснить отличие в свойствах NO и CO?
99. Используя энергетические диаграммы частиц O_2° , O_2^{2+} , показать, какая из них характеризуется максимальной прочностью связи O–O.
100. Объяснить с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей изменение энергии диссоциации молекул в ряду S_2 , O_2 , N_2 .
101. Какая частица более устойчива N_2 или O_2 и почему? Какова кратность связи в молекулах? Ответ мотивировать с позиций ММО и МВС.
102. Как с помощью ММО объяснить то, что в ионе O_2^+ энергия связи отличается от энергии связи в молекуле O_2^{2-} ?
103. Чем объяснить укорочение связей между молекулами в ряду:
- | | | | |
|----------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| | AgBr° , | AgCl° , | AgF° |
| l , нм | 0,239 | 0,228 | 0,165 |
104. Как с помощью метода молекулярных орбиталей объяснить то, что в молекулярном ионе F_2^{2+} энергия связи больше, чем в молекуле F_2 ?
105. С позиций метода молекулярных орбиталей доказать: могут ли существовать молекула C_2 и ион C_2^{2-} ? Какая из частиц характеризуется большей прочностью связи? Встречаются ли в природе такие соединения?
106. Объяснить с позиций ММО, какой из ионов может существовать, а какой – нет: He_2^+ или He_2^- ? Рассчитать кратность связей.
107. Какая из частиц N_2 или N_2^+ характеризуется более высокой энергией связи? Объяснить, почему.
108. Показать возможности существования следующих частиц; H^- , Na_2 , F_2^+ , P_2 с помощью метода молекулярных орбиталей.
109. Описать электронные структуры молекул Cl_2 , C_2 , CO, BN. Какова кратность связи каждой из указанных молекул?
110. Объяснить с помощью ММО, почему отрыв одного электрона

от молекулы CO приводит к ослаблению связи, а от молекулы NO – к ее упрочнению.

111. В какой из частиц CN^- CN^+ энергия связи C–N будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
112. В какой из частиц CF , CF^+ энергия связи между атомами будет наибольшей? Построить диаграммы ММО.
113. С помощью какого метода (ММО или МВС) легче объяснить отличие в свойствах N_2 и O_2 , и почему?
114. Сравнить строение и пространственную структуру SO_2 и NO_2 .
115. Объяснить с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей, как изменяется прочность молекул в ряду F_2 , Cl_2 , Br_2 .
116. Какова кратность связи в молекуле Cl_2 ? Ответ мотивировать с позиций ММО и МВС.
117. На основании чего можно сделать вывод о том, что структура молекулы BF_3 плоскостная, а NF_3 – пирамидальная?
118. Чем объяснить укорочение связей между радикалами в ряду:

	$\text{BBr}^\cdot$,	$\text{BCl}^\cdot$,	$\text{BF}^\cdot$
l , нм	0,188	0,125	0,172

119. Сравнить строение и пространственную структуру SO_2 и CO_2 .
120. Сравнить строение и пространственную структуру SiO_2 и CO_2 .
121. Как влияет переход $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+$ и $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+$ на кратность и энергию связи образующегося молекулярного иона сравнительно с нейтральной молекулой?
122. Как и какие свойства молекул изменяются при удалении электрона: а) со связывающей МО, б) с разрыхляющей МО?
123. Чем объясняется одноатомность молекул инертных газов.
124. Чем вызвана возможность образования иона He_2^+ и невозможность существования аналогичной молекулы He_2 .
125. Составить энергетическую диаграмму молекул гидридов: LiH , CaH_2 (ММО).
126. Составить энергетическую диаграмму молекул гидридов: NaH , BaH_2 (ММО).

6. РАСТВОРЫ

6.1. Роль процессов растворения при химической переработке древесины

При переработке древесины огромная роль принадлежит ПРОЦЕССАМ РАСТВОРЕНИЯ, так как в ходе *ВАРКИ ДРЕВЕСИНЫ* образуются продукты деструкции компонентов древесного комплекса. Задачей варки (при любом способе²³) является, прежде всего, удаление лигнина - *ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ* для освобождения главного компонента - *ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*. Если продукты деструкции плохо растворяются в варочном растворе, часть из них будет сложно удалить из целлюлозы при последующей ее промывке. Плохо промытая целлюлоза не будет обладать нужными свойствами при ее дальнейшей переработке. Правильный выбор компонентов растворителя при варке во многом определяет качество получаемой продукции.

Хотя подобная трактовка процесса производства целлюлозы, конечно, является сильно упрощенной, все же задача авторов этого пособия показать будущим специалистам важность изучения данного раздела химии для понимания сущности многих явлений.

Процессы растворения важны не только при переработке древесины, но также и при анализе ее компонентов [9]: определении степени полимеризации и вязкости целлюлозы, определении содержания функциональных групп в целлюлозе и т.п.

6.2. Процессы растворения

РАСТВОРЕНИЕМ называется самопроизвольный процесс диффузии молекул растворяемого вещества в растворитель и их равномерное распределение там.

Все смеси веществ можно подразделить по размерам частиц на две большие группы: **ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ** и **ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ**.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ — это смеси веществ, многофазные гетерогенные системы, размеры частиц которых превышают размеры молекул и лежат в пределах $10^{-6} - 10^{-9}$ м (1-1000 нм). Дисперсные системы подразделяются на **ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ** с размерами частиц

²³ Ковернинский И. Н., Комаров В. И., Третьяков С. И. и др. Комплексная химическая переработка древесины / под ред. проф. И. Н. Ковернинского. — Архангельск: Изд-во. Архангельского ГТУ, 2002. — С. 30—50.

$\sim 10^{-6}$ м и коллоидно-дисперсные с размерами частиц $\sim 10^{-7}$ - 10^{-9} м. Грубодисперсные системы подразделяют на: суспензии, эмульсии и аэрозоли.

Суспензиями называются смеси веществ, состоящие из твердых частиц в жидкости, не растворимые друг в друге. При этом твердые частицы образуют взвесь, постепенно оседающую на дно под действием силы тяжести (песок-вода, томатный или сливовый сок, меловой раствор для побелки). **Эмульсиями** называются смеси не растворимых друг в друге жидкостей, которые с течением времени расслаиваются (бензин – вода, масло в воде, эфир – вода). **Аэрозоли** – взвеси жидких или твердых частиц в газах. С течением времени расслаиваются.

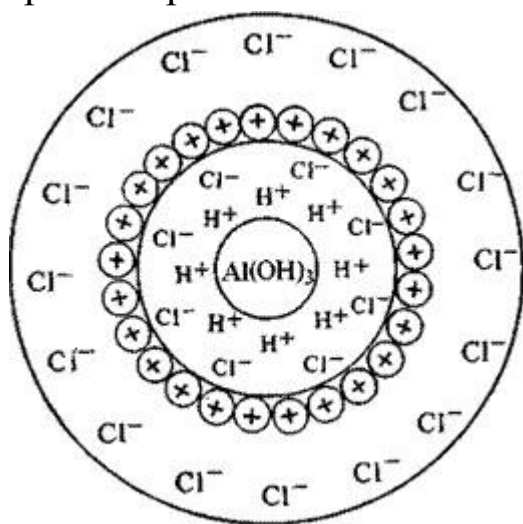
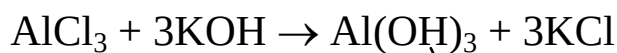


Рис. 6.1

Коллоидными (коллоидно-дисперсными) называются растворы с определенным размером частиц, близким к размерам молекул, особенностью которых является неспособность к расслоению с течением времени.

Коллоидные системы образуют устойчивые гели, свойства которых (например, вязкость) отличаются от свойств обычных растворов. Коллоидные системы образуются при попытке осаждения нерастворимых гидроксидов металлов, например, железа (III) или алюминия, из растворов их солей.



↓
коллоидно-дисперсный

Это явление возникает в результате того, что поливалентные ионы металлов способны удерживать большое количество ионов OH^- или молекул воды (за счет донорно-акцепторных взаимодействий), которые являются заряженными частицами или диполями. В результате этого образуются огромные агрегаты частиц с одинако-

вым зарядом (рис. 6.1). Такие агрегаты отталкиваются друг от друга, и это препятствует их осаждению²⁴.

Коллоидные растворы - полупрозрачные или опалесцирующие жидкости или газы (пыль в воздухе, кисель, студень, латекс, эмаль, малярная краска). Они обладают особыми свойствами лучепреломления. Так, направленный через них параллельный пучок света рассеивается, образуя конус, называемый конусом Тиндаля. В обычных однородных средах (в истинных растворах) этого не происходит.

Промежуточными соединениями между коллоидными системами и истинными растворами являются растворы полимеров (аммиачный раствор целлюлозы, водные растворы крахмала, желатина и т.п.). Такое положение они занимают благодаря размерам молекул, которые сравнимы с размерами коллоидных частиц.

Истинными растворами называются однофазные гомогенные системы или смеси веществ, размеры частиц которых сопоставимы с размерами молекул (около 100 пм или $\sim 10^{-10}$ м, менее 1 нм). При этом соотношение между компонентами может быть переменным и изменяться в широких пределах. Различают газовые растворы, жидкие и твердые растворы.

Газовые растворы близки к смесям веществ, поскольку в газах слишком малы силы межмолекулярного взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя (воздух, топочные газы, природные газы и т.п.).

Твердые растворы – чаще всего, это вещества переменного состава (бертоллиды), образуются в природе в результате замены ионов одного элемента в составе кристаллической решетки на ионы другого, близкого по свойствам или достаточно подвижного (иначе – дефект кристалла). Таким образом возникают минералы и горные породы, например, разновидности кварца. К твердым растворам можно отнести сплавы.

Жидкие растворы – это растворы газообразных, жидких или твердых веществ в жидкостях.

²⁴При гидролизе сульфата алюминия особое значение имеет гидроксид алюминия $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, который образуется при pH 5,5. Гидроксид алюминия создает с ионами $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ и $[\text{Al}_2(\text{OH})_7]^-$ сетчатую структуру.

Растворы, в которых практически отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия между веществом и растворителем, например, очень разбавленные $< 0,001$ моль/л растворы неэлектролитов, могут быть близки к **идеальным**.

К идеальным относят растворы, образованные веществами, имеющими строго одинаковые размеры частиц и строго одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия. Компоненты при этом смешиваются как идеальные газы: предполагается, что частицы растворённого вещества и растворителя не взаимодействуют и смешиваются без выделения или поглощения теплоты ($\Delta H=0$; $\Delta V=0$). Чем меньше концентрация растворов, тем больше они подходят по свойствам к идеальным.

Растворы, не удовлетворяющие указанным условиям, называются **реальными**.

Помимо прочего, растворы можно подразделить на **водные** и **неводные**.

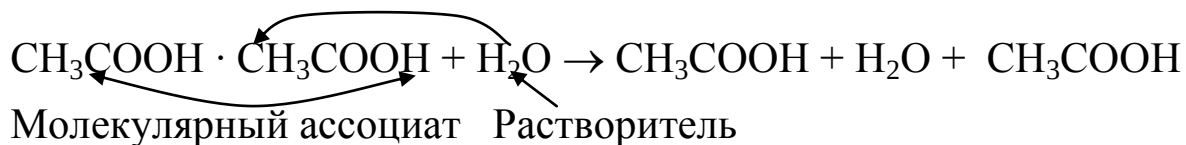
При растворении происходит взаимодействие растворимого вещества и растворителя, называемое, в общем случае, **сольватацией**. При использовании в качестве растворителя воды – **гидратацией**. Продукты взаимодействия при растворении называются, соответственно, **сольватами** или **гидратами**.

В ходе растворения выделяют три стадии:

- МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ;
- СОЛЬВАТАЦИЯ (образование сольватов молекул);
- ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

Молекулярная диссоциация – это первая стадия растворения, связанная с необходимостью разрушения **АГРЕГАТОВ** (в случае твердого вещества) или **АССОЦИАТОВ** молекул (в жидкостях).

Так, молекулы 100 %-й уксусной кислоты представляют собой ассоциаты, состоящие из двух частиц, связанных силами межмолекулярной водородной связи.



Эта стадия требует затрат энергии, так как вода разрушает ассоциативную связь. Поэтому стадия сопровождается поглощением тепла (процесс эндотермический, $\Delta H_f^\circ > 0$). В зависимости от агрегатного со-

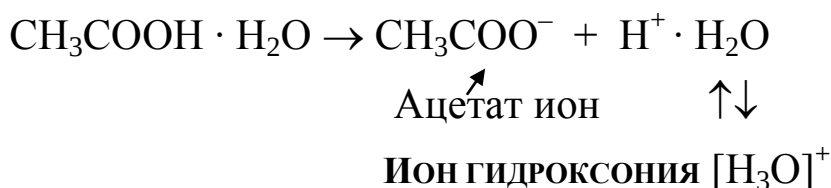
стояния веществ величины энтальпий образования меняются в следующем порядке: $\Delta H^\circ_{f\text{газ}} < \Delta H^\circ_{f\text{жид}} < \Delta H^\circ_{f\text{тв}}$, так как на разрушение более прочных межмолекулярных связей требуется больше затрат энергии.

Образование сольватов – это вторая стадия растворения, в ходе которой образуется новый ассоциат между веществом и растворителем – сольват (гидрат). Этот процесс энергетически выгодный – он сопровождается выделением избытка тепла (экзотермический процесс, при котором $\Delta H^\circ_f < 0$).



Многие процессы растворения заканчиваются на этой стадии, так как сольваты молекул достаточно прочны и произошло полное распределение частиц вещества между молекулами растворителя. Такие растворы называются растворами неэлектролитов. К их числу относят, чаще всего, растворы органических соединений, такие как эфиры, водные растворы сахаров, некоторых спиртов и т.п.

Значительная часть неорганических соединений подвергается третьей стадии растворения, которая называется электролитической диссоциацией. Это эндотермический процесс ($\Delta H^\circ_f > 0$) разрушения сольватов с образованием ионов.



Если процесс растворения протекает по трем ступеням, в ходе которых образуются ионы, полученный раствор называется раствором электролита.

Тепловой эффект процесса растворения складывается из тепловых эффектов всех стадий: $\Delta H^\circ_{f\text{сольватации}} = \sum \Delta H^\circ_{fi}$. При этом процесс растворения газов происходит, как правило, при понижении температуры, а твердых веществ – при повышении температуры.

Тепловой эффект растворения жидкости зависит от прочности межмолекулярных связей в ассоциатах.

Водные растворы электролитов – это системы, в которых вещества способны диссоциировать на ионы и, таким образом, проводить электрический ток. Все электролиты характеризуются степенью диссоциации (α), которая определяется отношением числа молекул, подвергшихся диссоциации, к общему числу растворенных молекул. Поскольку ионы образуются только в ходе реакции диссоциации, их количество можно определить как количество прореагировавших частиц в единице объема ΔC , моль/л, а число растворенных молекул как $C_{\text{исх}}$, моль/л, тогда $\alpha = \Delta C / C_{\text{исх}}$.

Если $[C]$ – концентрация не продиссоциировавших частиц, установившаяся при равновесии (равновесная концентрация, моль/л), то между концентрациями существует зависимость

$$C_{\text{исх}} = [C] + \Delta C,$$

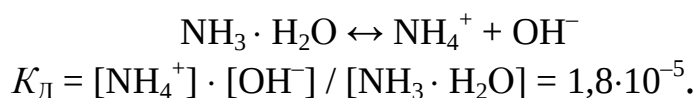
откуда следует, что $\alpha = (C_{\text{исх}} - [C]) / C_{\text{исх}}$.

Электролит будет называться **сильным**, если в ионы превратятся практически все растворенные молекулы ($[C] = 0$), а значит

$$\Delta C = C_{\text{исх}}, \text{ следовательно, } \alpha \approx 1.$$

Электролит будет **слабым**, если количество ионов в растворе значительно меньше, чем число растворенных молекул. Принято считать слабыми электролитами такие, у которых $\alpha \ll 1$ ($\sim 0,001$). Реакция диссоциации слабого электролита – это равновесный процесс, поэтому все слабые электролиты принято характеризовать константой равновесия, которая для водных растворов разбавленных электролитов называется **константой диссоциации (K_d)**. Значения констант диссоциации разбавленных водных растворов слабых кислот и оснований приводятся в справочниках химика (см. также **ПРИЛОЖЕНИЕ 2**).

ПРИМЕР 1:



Некоторые сильные электролиты также характеризуются величинами констант диссоциации, но поскольку их диссоциация практически полностью смещена в сторону продуктов реакции, значения констант могут принимать очень большие значения. Пользуясь величинами констант диссоциации электролитов, можно оценить также силу электролита. Считается, что значения $\sim 10^{-1}$ со-

ответствуют электролитам средней силы, к ним относят, например, водные растворы H_2SO_3 .

6.3. Сильные электролиты

Принято считать, что **сильные электролиты** существуют в растворах только в виде ионов, однако при распаде на ионы общее количество частиц в растворе резко возрастает, так как оно складывается из числа не продиссоциировавших ионов и общего числа ионов:

$$[\text{C}] + n \cdot \Delta C = C_{\text{исх}} - \alpha C_{\text{исх}} + n \cdot \alpha C_{\text{исх}}, \text{ где } n - \text{количество ионов.}$$

ПРИМЕР 2:



для данной реакции $\alpha = 1$, $n = 2$, следовательно, общее число частиц определяется как $C_{\text{исх}} - C_{\text{исх}} + 2C_{\text{исх}} = 2C_{\text{исх}}$,

тогда в трехионной молекуле общее число частиц будет равно $3C_{\text{исх}}$, в четырехионной $4C_{\text{исх}}$ и т.д.

Большое количество заряженных частиц в растворе создает условия для их взаимодействия, так как каждая из них может быть окружена большим количеством частиц другого заряда.

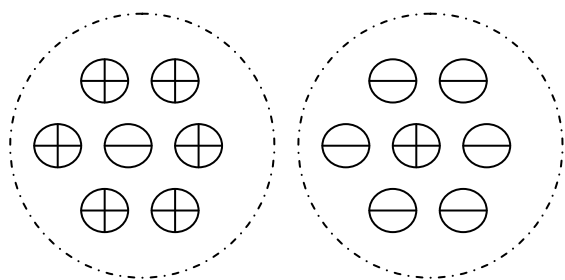


Рис. 6.2

В результате такого соседства между новыми ассоциатами также могут возникнуть взаимодействия (рис. 6.2.) и, следовательно, образуются новые частицы. При определении свойств растворов, таких, как $t_{\text{кипения}}$ или $t_{\text{замерзания}}$, оказывается, что истинное значение концентрации

электролита в растворе отличается от теоретического.

Для того чтобы отразить все многообразие взаимодействия заряженных частиц в растворе: гидратация, взаимное притяжение разноименно заряженных частиц, образования малоподвижных ассоциатов, используется понятие **активности ионов**.

Активность – это та концентрация, которую имел бы компонент воображаемого идеального раствора, обладающего теми же термодинамическими свойствами, что и данный реальный раствор. Она имеет размерность **моль/л**, т.е., это истинное значение общего

числа ионов, которые влияют на свойства растворов: электропроводность, осмотическое давление, давление пара над раствором, температура кипения и замерзания и т.д.

Активность ионов сильного электролита пропорциональна моляльной концентрации (C_m) растворенного вещества, а в сильно-разбавленных растворах также и молярной концентрации (C_M), поскольку значения этих концентраций становятся близкими по значениям. Можно записать $a \sim C_M$ или $a = \gamma \cdot C_M$, где γ - коэффициент пропорциональности, зависящий от силы взаимодействия ионов в растворе сильного электролита, называемый **коэффициентом активности**.

Активность ионов зависит не только от их концентрации, но и от концентрации других ионов, присутствующих в растворе. Суммарное влияние различных ионов в растворе на активность каждого из них можно выразить с помощью понятия **ионная сила раствора (μ)**. Она зависит от концентрации всех присутствующих ионов и их заряда (z_i):

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{M1} z_1^2 + C_{M2} z_2^2 + \dots + C_{Mi} z_i^2).$$

Зависимость между коэффициентом активности и ионной силой раствора имеет вид

$$\lg \gamma = - \frac{0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

При этом формулы для расчета ионной силы раствора и коэффициента активности значительно упрощаются, если раствор сильно разбавлен ($C_M < 0,001$ моль/л), не содержит посторонних примесей и состоит из определенного числа ионов.

ПРИМЕР 3:

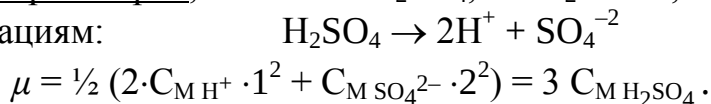
1. Сильноразбавленные растворы имеют ионную силу $\mu < 0,001$, следовательно, при расчете коэффициента активности γ можно пренебречь знаменателем:

$$\lg \gamma = - \frac{0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}}{1}, \quad \text{так как } 1 \gg \sqrt{10^{-3}}.$$

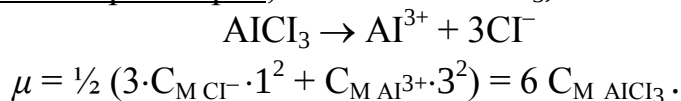
2. При отсутствии в растворе посторонних примесей ионная сила двухионных растворов типа HCl, KOH и т.п. численно равна исходной концентрации, поскольку равны концентрации их ионов в растворе:

$$\begin{aligned} \text{HCl} &\rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- \\ \mu &= \frac{1}{2} (C_{M\text{H}^+} \cdot 1^2 + C_{M\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = C_{M\text{HCl}}. \end{aligned}$$

Для трехионных растворов, таких как H_2SO_4 , CaCl_2 и т.п., ионная сила равна трем концентрациям:



Для четыреионных растворов, таких как AlCl_3 , ионная сила равна шести концентрациям:



Для бинарных двухзарядных электролитов, подобных CuSO_4 , ионная сила равна четырем концентрациям.

3. Если в состав раствора входят смеси сильных и слабых электролитов, то концентрацией слабого электролита при расчете ионной силы обычно пренебрегают, так как полученные произведения этих концентраций на квадрат валентности их ионов значительно меньше аналогичных произведений для сильного электролита.

Приближенный, **СРЕДНИЙ КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ** рассчитывается из коэффициентов активности аниона и катиона²⁵ и представляет собой довольно сложную процедуру. Упрощенно, это можно представить следующим образом:

$$\gamma_{\text{ср}}^{m+n} = \gamma_{\text{Me}}^m + \gamma_{\text{A}}^n,$$

где γ_{Me} и γ_{A} - коэффициенты активности катиона и аниона,

m и n - стехиометрические коэффициенты исследуемой соли вида Me_mA_n (Me – ион металла; A – кислотный остаток).

Значения **СРЕДНИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ** для ионов с различным зарядом в зависимости от ионной силы раствора, сведены в таблицу.

Заряд ионов	Ионная сила раствора μ							
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
	Коэффициент активности γ							
± 1	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70
± 2	0,87	0,82	0,74	0,66	0,57	0,44	0,33	-
± 3	0,73	0,64	0,51	0,39	0,28	0,15	0,08	-
± 4	0,56	0,45	0,30	0,19	0,10	0,04	0,01	-

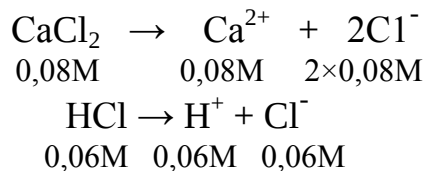
²⁵ Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. –М.: Изд-во. "Академия Естествознания", 2009.

При одной и той же ионной силе раствора коэффициент активности ионов зависит также от их заряда. Ионы с более высоким зарядом обладают повышенной способностью к образованию ионных пар или ионных ассоциатов, и поэтому их коэффициенты снижаются.

ПРИМЕР 4:

Определить, чему равны ионная сила раствора и активность ионов в 0,08М растворе CaCl_2 , содержащем, кроме того, 0,06М HCl .

Решение:



$$\mu = 3C_{\text{CaCl}_2} + C_{\text{HCl}} = 3 \cdot 0,08 + 0,06 = 0,3$$

$$\text{Для } \text{Ca}^{2+} \quad \lg \gamma = -\frac{0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} = -0,71; \quad \gamma = 0,19$$

$$\text{Для } \text{H}^+, \text{Cl}^- \quad \lg \gamma = -\frac{0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} = -0,18; \quad \gamma = 0,67$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,08 \cdot 0,19 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,06 \cdot 0,67 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = (0,08 \cdot 2 + 0,06) \cdot 0,67 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

ПРИМЕР 5:

Чему равна активная концентрация ионов Ag^+ , Al^{+3} и NO_3^- в растворе, содержащем 0,5 г AlCl_3 и 0,2 г AgNO_3 и 500 г H_2O .

Решение: Рассчитаем моляльную концентрацию ($C_m = \text{моль}/1000\text{г } \text{H}_2\text{O}$) ионов Al^{+3} и Ag^+

$$M_{\text{AlCl}_3} = 133,5 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{AgNO}_3} = 170 \text{ г/моль}$$

$$C_m(\text{AlCl}_3) = \frac{0,5 \cdot 1000}{500 \cdot 133,5} = 0,0075 \text{ моль}/1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$C_m(\text{AgNO}_3) = \frac{0,2 \cdot 1000}{500 \cdot 170} = 0,0024 \text{ моль}/1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$\mu = C_{\text{AlCl}_3} + C_{\text{AgNO}_3} = 6 \cdot 0,0075 + 0,0024 \approx 0,05$$

$$\gamma_{\text{Al}^{+3}} = 0,15; \quad \gamma_{\text{Cl}^-, \text{Ag}^+, \text{NO}_3^-} = 0,81$$

$$a_{\text{Al}^{+3}} = 0,0075 \cdot 0,15 = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 3 \cdot 0,0075 \cdot 0,81 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$a_{NO_3^-} = 0,0024 \cdot 0,81 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$$

$$a_{Ag^+} = 0,0024 \cdot 0,81 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$$

ПРИМЕР 6:

Определить ионную силу и активность ионов в 0,1 %-м (по массе) растворе Na_3PO_4 . Плотность раствора принять за единицу.

Решение: Определим молярную концентрацию C_M , моль/л 0,1 %-го раствора Na_3PO_4

$$M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 174 \text{ г/моль}$$

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V \cdot \rho} \cdot 100\% ; m_{\text{в-ва}} = \frac{\omega \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{1 \cdot 1000 \cdot 1}{100} = 1 \text{ г}$$

$$V_{\text{моль}} = \frac{m}{M_{\text{Na}_3\text{PO}_4}} = \frac{1}{174} = 0,0056 \text{ моль}$$

$$C_{M(\text{Na}_3\text{PO}_4)} = 0,0056 \text{ моль/л}$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow 3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$$

$$\mu = 6 \cdot C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 6 \cdot 0,0056 = 0,03$$

$$\gamma_{\text{Al}^{+3}} = 0,24; \gamma_{\text{Na}^+} = 0,81$$

$$a_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,0056 \cdot 0,24 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$a_{\text{Na}^+} = 3 \cdot 0,0056 \cdot 0,81 = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Необходимо помнить, что к сильным электролитам относятся:

1. **Кислоты:** бескислородные - HCl , HBr , HI .

Кислородсодержащие кислоты можно разделить на четыре класса в зависимости от числа (m) атомов кислорода, не связанных с гидроксильной группой - по общей формуле кислоты: $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$, где Э – элемент образующий кислоту, O – кислород, $(\text{OH})^-$ – гидроксильная группа.

	Сила кислот	Некоторые примеры графических формул кислот
1	$m = 0$, очень слабые кислоты $K_D \ll 10^{-2}$ HClO , H_2ZnO_2 , H_3BO_3 , H_4SiO_4	$\begin{array}{cc} \text{H}-\text{O}-\text{Cl} & \text{H}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-\text{H} & \text{O}-\text{H} \end{array}$
2	$m = 1$ – слабые кислоты, $K_D \approx 10^{-2}$ HClO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4	$\begin{array}{cc} \text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} & \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{H} \\ & \\ & \text{O}-\text{H} \end{array}$
3	$m = 2$ – сильные кислоты $K_D > 10^{-2}$ HClO_3 , HNO_3 , H_2SO_4	$\begin{array}{cc} \text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O} & \text{O}-\text{H} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ & \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \end{array}$
4	$m = 3$ – очень сильные кислоты с $K_D > 10^3$ HClO_4 , HIO_4 , HMnO_4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{Mn}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$

2. Основания щелочных и щелочно - земельных металлов:

LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂,
кроме гидроксидов: Mg(OH)₂ и Be(OH)₂.

Задания к подразделу 6.3

1. Рассчитать активность хлорида кальция в водном растворе, содержащем 0,925 г CaCl₂ в 500 г воды.
2. Определить средний коэффициент активности ионов серебра в водном растворе, в котором в 1000 г воды растворено 0,01 моль AgNO₃.
3. Рассчитать ионную силу раствора и активность ионов H₂SO₄, моляльная концентрация которого равна 0,03 моль/1000 г H₂O.
4. Определить ионную силу раствора, содержащего 1,5 г Mg(NO₃)₂ в 250 г воды.
5. Вычислить значение активности ионов K⁺ и PO₄³⁻ в 0,01 М растворе K₃PO₄.
6. Найти приближенные значения коэффициентов активности ионов Cl⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ в растворе с ионной силой 0,0001.
7. Вычислить активность ионов Ca²⁺ и NO₃⁻ в 0,05 М растворе Ca(NO₃)₂, содержащем, кроме того, 0,05 моль/л HNO₃.
8. Вычислить ионную силу и активность ионов в 1 %-м растворе Na₂SO₄.
9. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,12 Н растворе Fe₂(SO₄)₃, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л H₂SO₄.
10. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,1 %-м (по массе) растворе Fe₂(SO₄)₃. Плотность раствора принять равной единице.
11. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л MgSO₄ и 0,01 моль/л BaCl₂.
12. Рассчитать активность иона водорода в 0,005 Н растворе HCl, содержащем, кроме того, 0,2 моль/л NaCl.
13. Рассчитать активность фосфата натрия в водном растворе, содержащем 0,4 г Na₃PO₄ и 200 г H₂O.
14. Вычислить активные концентрации ионов Fe³⁺, Ca²⁺ и NO₃⁻ в растворе, содержащем 0,02 моля Fe(NO₃)₃ и 0,02 моль Ca(NO₃)₂ в 1000 г воды.
15. Вычислить значения a и μ OH⁻ в 0,01 Н растворе NaOH, считая $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,8$.

16. Определить средний коэффициент активности ионов OH^- в растворе, содержащем 1,0 г NaOH в 150 г H_2O .
17. Определить средний коэффициент активности ионов сульфата хрома в водном растворе, моляльная концентрация которого 0,01 моль/1000 г H_2O .
18. Вычислить активность сульфата меди и сульфата калия в растворе, содержащем 1,3 г CuSO_4 и 0,5 г K_2SO_4 в 500 г воды.
19. Вычислить ионную силу растворов и активность ионов:
а) 0,05 М AgNO_3 ; б) $1,3 \cdot 10^{-2}$ М BaCl_2 ; в) $2,5 \cdot 10^{-2}$ М MgSO_4 .
20. В 1 л раствора содержится по 0,01 моль AlCl_3 и Na_3PO_4 . Вычислить ионную силу раствора и активность ионов. Как изменятся μ и активность ионов после добавления к раствору 1 л воды?
21. Чему равна активность ионов Ag^+ , Al^{3+} и NO_3^- в растворе, содержащем 0,5 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 0,2 г AgNO_3 в 500 г H_2O ?
22. Раствор содержит $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HCl , CH_3COONa , соответственно, в количестве 0,005, 0,001 и 0,0005 моль в 500 г воды. Рассчитать активность каждого из электролитов в этом растворе.
23. Определить средний коэффициент активности ионов сульфата хрома в водном растворе, C_M которого 0,3 моль/л.
24. Рассчитать активность 0,1 Н хлорида магния в водном растворе, содержащем 0,3 г MgSO_4 в 1000 г H_2O .
25. Рассчитать активность иона водорода в 0,005 Н растворе HNO_3 , содержащем, кроме того, 0,1 моль/л NaNO_3 .
26. Определить ионную силу раствора, содержащего 0,4 моль/л AlCl_3 , 0,3 моль/л CuCl_2 , 0,2 моль/л ZnSO_4 , 0,1 моль/л CuCl_2 .
27. Найти приближенные значения коэффициентов активности ионов Cl^- , Ca^{2+} и NO_3^- в растворе с ионной силой 0,0001.
28. Вычислить ионную силу и активность ионов в 2 %-м растворе K_2SO_3 .
29. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,10 Н растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащем, кроме того, 0,02 моль/л H_2SO_4 .
30. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,1 %-м (по массе) растворе Fe_2S_3 . Плотность раствора принять равной единице.
31. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,02 моль/л MgSO_4 и 0,03 моль/л BaCl_2 .
32. Рассчитать активность иона водорода в 0,005 Н растворе HCl , содержащем, кроме того, 0,1 моль/л CaCl_2 .

33. Рассчитать активность фосфата натрия в водном растворе, содержащем 0,3 г Na_3PO_4 и 200 г H_2O .
34. Вычислить активные концентрации ионов Fe^{3+} , Ca^{2+} и NO_3^- в растворе, содержащем 0,02 моль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и 0,02 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в 3000 г воды.
35. Вычислить значения a и μ OH^- в 0,02 Н растворе NaOH , считая $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,8$.
36. Определить средний коэффициент активности ионов OH^- в растворе, содержащем 4,0 г NaOH в 350 г H_2O .
37. Определить средний коэффициент активности ионов сульфата хрома в водном растворе, моляльная концентрация которого 0,04 моль/1000 г H_2O .
38. Вычислить активность ионов CuSO_4 и сульфата калия в растворе, содержащем 1,3 г CuSO_4 и 0,5 г H_2SO_4 в 500 г воды.
39. Вычислить активность ионов Cd^{2+} и NO_3^- в 0,07 М растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, содержащем, кроме того, 0,05 моль/л HNO_3 .
40. Раствор содержит $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, HI , CH_3COONa , соответственно, в количестве 0,005, 0,001 и 0,0005 моль в 500 г воды. Рассчитать активность каждого из электролитов в этом растворе.
41. Вычислить ионную силу растворов и активность ионов:
а) 0,02 М AgNO_3 ; б) $1,8 \cdot 10^{-2}$ М CaCl_2 ; в) $4,0 \cdot 10^{-2}$ М MgSO_4 .
42. Рассчитать активность фосфата натрия в водном растворе, содержащем 0,4 г Na_3PO_4 и 300 г H_2O .

6.4. Слабые электролиты

Степень диссоциации (α) слабого электролита много меньше единицы, поэтому в растворе устанавливается равновесие между ионами и молекулами растворенного вещества.

К слабым электролитам можно отнести некоторые кислоты: уксусную – CH_3COOH , угольную – H_2CO_3 , сероводородную – H_2S , сернистую – H_2SO_3 , азотистую – HNO_2 , ортофосфорную – H_3PO_4 и др.; основания, образованные р- и d-элементами, а также гидроксид аммония и воду.

Так, диссоциация уксусной кислоты соответствует уравнению:

$$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+.$$

Равновесные концентрации ее частиц можно записать в виде: $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$ и выразить их через величину α :

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{исх}} - \alpha \cdot C_{\text{исх}} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{исх}}$, т.е. это доля прореагировавшего вещества ΔC .

Подставив эти значения в выражение для расчета константы равновесия или диссоциации, получим (см. **ПРИЛОЖЕНИЕ 2**):

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha \cdot C_{\text{исх}} \cdot \alpha \cdot C_{\text{исх}}}{C_{\text{исх}} - \alpha \cdot C_{\text{исх}}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{исх}}^2}{C_{\text{исх}} \cdot (1 - \alpha)},$$

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{исх}}}{1 - \alpha}.$$

Если электролит очень слабый, т.е. его константа диссоциации $< 0,001$, то отношение его исходной концентрации к величине константы $C_{\text{исх}} / K_{\text{д}}$ будет больше либо равно 100, тогда величиной степени диссоциации в знаменателе можно пренебречь, и зависимость степени диссоциации от концентрации растворенного электролита примет вид

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{исх}}}}.$$

Данное выражение носит название «**ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА**»: *При разбавлении раствора слабого электролита в 100 раз степень диссоциации возрастает в 10 раз.*

Если же отношение $C_{\text{исх}} / K_{\text{д}} < 100$, т.е. электролит средней силы, то упростить выражение

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C_{\text{исх}} / (1 - \alpha)$$

нельзя, а рассчитывать величину α необходимо по квадратному уравнению

$$\alpha^2 \cdot C_{\text{исх}} + K_{\text{д}} \cdot \alpha - K_{\text{д}} = 0.$$

Учитывая вышеизложенные преобразования концентраций, можно вывести формулу зависимости концентрации ионов в растворе слабого электролита от исходной концентрации растворенного вещества:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{исх}}, \text{ а}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{исх}} - \alpha \cdot C_{\text{исх}} = C_{\text{исх}} - [\text{H}^+], \text{ следовательно,}$$

$$K_{\text{д}} = [\text{H}^+]^2 / (C_{\text{исх}} - [\text{H}^+]).$$

(Для слабого основания вместо концентрации ионов водорода в формуле будет стоять концентрация гидроксильных групп). Аналогично предыдущему случаю, если $C_{\text{исх}} / K_{\text{д}} > 100$ (очень слабый элек-

тролит), выражение можно упростить, так как концентрация ионов водорода окажется малой по сравнению с единицей:

$$K_d = [H^+]^2 / C_{исх}, \text{ откуда } [H^+] = \sqrt{K_d \cdot C_{исх}}.$$

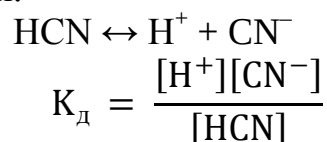
Для электролита средней силы рассчитать концентрацию $[H^+]$ можно по квадратному уравнению:

$$[H^+]^2 + K_d \cdot [H^+] - K_d \cdot C_{исх} = 0.$$

ПРИМЕР 7:

Вычислить концентрацию ионов $[H^+]$ и α в 0,1 М растворе HCN, константа диссоциации которой $K_d = 4,93 \cdot 10^{-10}$ (при 25 °С)

Решение: Напишем уравнение электролитической диссоциации и выражение константы диссоциации.



В выражении константы диссоциации все величины представлены через концентрации $[H^+]$ и C_{HCN} . В растворе цианистоводородная кислота присутствует частично в форме недиссоциированных молекул HCN, частично она продиссоциировала и существует в виде ионов CN^- ,

$$\text{Отсюда: } C_{\text{HCN}} = [H^+] + [\text{CN}^-],$$

где C_{HCN} – исходная концентрация,

$$[\text{HCN}] = C_{\text{HCN}} - [\text{CN}^-].$$

Из уравнения диссоциации следует, что $[H^+] = [\text{CN}^-]$, подставим эти выражения в уравнение константы диссоциации

$$K_d = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{HCN}}},$$

так как $\frac{C_{исх}}{K_d} > 100 \rightarrow \frac{10^{-1}}{4,93 \cdot 10^{-10}} > 100$, то выражение константы диссоциации можно упростить

$$K_d = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{HCN}}},$$

$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot C_{\text{HCN}}} = \sqrt{4,93 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,02 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_{\text{HCN}}} = \frac{7,02 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}} = 7,02 \cdot 10^{-4} (0,07 \%).$$

ПРИМЕР 8:

Вычислить концентрацию водородных ионов $[H^+]$ и α в 0,001 М растворе фтороводородной кислоты, константа диссоциации которой – $6,6 \cdot 10^{-4}$.

Решение:

$$\begin{aligned} \text{HF} &= \text{H}^+ + \text{F}^- \\ K_d &= \frac{[H^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{HF}} - [H^+]} \end{aligned}$$

В данном случае $\frac{C_{\text{исх}}}{K_d} = \frac{10^{-3}}{6,6 \cdot 10^{-4}} < 100$, поэтому

$$[H^+]^2 + K_d[H^+] - K_d \cdot C_{\text{исх}} = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K_d + \sqrt{K_d^2 + 4K_d \cdot C_{\text{исх}}}}{2}$$

$$[H^+] = \frac{-6,6 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(6,6 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot 0,001}}{2} =$$

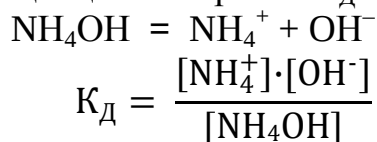
$$= 3,065 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_{\text{HF}}} = \frac{3,065 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} = 3,065 \cdot 10^{-2}.$$

ПРИМЕР 9:

Вычислить концентрацию ионов $[H^+]$ и α 0,1 М раствора гидроксида аммония, константа диссоциации которого $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$ при (25 °С).

Решение:



Из уравнения диссоциации следует:

$$[NH_4^+] = [OH^-]; \quad [NH_4OH] = C_{NH_4OH} - [OH^-];$$

$$K_d = \frac{[OH^-]^2}{C_{NH_4OH} - [OH^-]} ; \quad \frac{C_{\text{исх}}}{K_d} = \frac{0,1}{1,75 \cdot 10^{-5}} > 100,$$

следовательно,

$$K_d = \frac{[OH^-]^2}{C_{NH_4OH}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_d \cdot C_{NH_4OH}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{C_{NH_4OH}} = \frac{1,32 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-2}.$$

Задания к подразделу 6.4

1. Найти степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени в 0,1 М растворе.

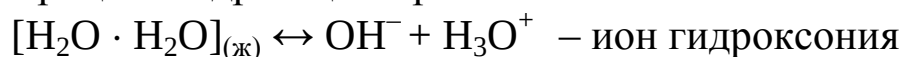
2. Константа диссоциации азотистой кислоты составляет $5 \cdot 10^{-4}$. Вычислить степень диссоциации (α) и равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ для 0,05 моль/л раствора кислоты.
3. Степень диссоциации уксусной кислоты в 1 Н, 0,1 Н, 0,01 Н растворах, соответственно, равна 0,42; 1,34; 4,25 %. Вычислить K_d уксусной кислоты для растворов указанных концентраций. Зависит ли K_d от концентрации CH_3COOH ?
4. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,1 Н растворе равна 0,05. Вычислить значения K_d и $[H^+]$ для этого раствора.
5. Какова концентрация водородных ионов H^+ в 1 Н растворе $HSCN$? Сколько моль ионов CN^- содержится в 1,5 л указанного раствора?
6. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- в 0,1 Н растворе NH_4OH .
7. Вычислить степень диссоциации азотистой кислоты в ее 0,01 М растворе и концентрацию ионов водорода.
8. В растворе малеиновой кислоты $C_4H_2(COOH)_2$ концентрация ионов водорода $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислить концентрацию этого раствора (моль/л; г/л), если $K_{d1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$.
9. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в 0,01 Н растворе, если известно, что в 500 мл этого раствора содержится $3,13 \cdot 10^{21}$ частиц (молекул и ионов).
10. Вычислить концентрацию нитрит-ионов и ионов H^+ в 0,47 %-м растворе азотистой кислоты ($\rho = 1,0$ г/см³).
11. Концентрация ионов водорода в 0,1 М растворе борной кислоты составляет $7,6 \cdot 10^{-6}$. Вычислить константу первой стадии диссоциации кислоты.
12. Какой объем воды необходимо добавить к 500 мл 0,1 Н раствора уксусной кислоты, чтобы степень диссоциации ее увеличилась в 2 раза?
13. Имеются 0,1-молярные растворы муравьиной и уксусной кислот. В каком растворе концентрация ионов водорода больше, и во сколько раз?
14. Константа диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH $1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,005 М растворе.
15. Найти степень диссоциации хлорноватистой кислоты в 0,2 Н растворе.

16. Степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в 0,2 Н растворе равна 0,03. Определить константу диссоциации кислоты.
17. Степень диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 по первой ступени в 0,1 Н растворе равна $2,11 \cdot 10^{-3}$. Вычислить $K_{\text{д1}}$.
18. Чему равна концентрация ионов водорода в водном растворе муравьиной кислоты, если $\alpha = 0,03$?
19. Вычислить $[\text{H}^+]$ в 0,02 М растворе сернистой кислоты. Диссоциацией кислоты во второй ступени пренебречь.
20. Степень первичной диссоциации ортофосфорной кислоты в 0,1 М растворе равна 27 %. Вычислить $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ в моль/л и г/л.
21. Вычислить концентрацию OH^- ионов в моль/л и г/л в 0,5 Н растворе NH_4OH ; концентрацию раствора NH_4OH в моль/л, при которой $\alpha = 4$ %.
22. Вычислить степень электролитической диссоциации растворов уксусной кислоты: а) 0,5 М; б) 0,2 Н; в) 0,001 Н.
23. В 0,1 М растворе HNO_2 $[\text{H}^+] = 0,0068$ моль/л. Вычислить константу диссоциации азотистой кислоты.
24. В растворе бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислить $C_{\text{М}}$ и $C_{\text{г/л}}$ ($K_{\text{д}} = 6,6 \cdot 10^{-5}$).
25. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- в 10^{-5} Н $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
26. Определить величины $K_{\text{д}}$ и $[\text{H}^+]$ для 0,01 М раствора слабой одноосновной кислоты, степень диссоциации которой равна 0,01. Как изменятся вышеперечисленные параметры после разбавления раствора в десять раз?
27. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- в 10^{-6} Н $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
28. Найти степень диссоциации угольной кислоты по первой ступени в 0,01 М растворе.
29. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,01 Н растворе равна 0,01. Вычислить значения $K_{\text{д}}$ и $[\text{H}^+]$ для этого раствора.
30. Какова концентрация ионов H^+ в 0,1 Н HSCN ? Сколько моль ионов SCN^- содержится в 2 л указанного раствора?
31. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в 0,01 М растворе метаборной кислоты.

32. Вычислить концентрацию формиат-ионов и ионов H^+ в 0,6 %-м растворе муравьиной кислоты ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).
33. Какой объем воды необходимо добавить к 300 мл 0,2 Н раствора хлорноватистой кислоты, чтобы степень диссоциации ее увеличилась в 2 раза?
34. Имеются 0,01-молярные растворы муравьиной и уксусной кислот. Какова концентрация ионов H^+ в этих растворах?
35. Найти степень диссоциации хлорноватистой кислоты 0,01Н растворе. Какова концентрация ионов H^+ в растворе?
36. Степень диссоциации одноосновной кислоты в 0,1 Н растворе равна 0,05. Определить значения K_d кислоты.
37. Степень диссоциации двухосновной кислоты по первой ступени в 0,05 Н растворе равна $4 \cdot 10^{-3}$. Вычислить K_{d1} кислоты.
38. Чему равна концентрация ионов водорода в водном растворе плавиковой кислоты, если $\alpha = 0,04$?
39. Вычислить $[\text{H}^+]$ в 0,01 М растворе селенистой кислоты. Диссоциацией кислоты во второй ступени пренебречь.
40. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- в 10^{-4} Н $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
41. Концентрация ионов водорода в 0,1 М растворе трехосновной кислоты составляет $8 \cdot 10^{-6}$. Вычислить константу первой стадии диссоциации кислоты.
42. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 л 0,006 М раствора уксусной кислоты добавить 0,05 моль ацетата натрия?

6.5. Ионное произведение воды

Вода – амфолит, т.е. диссоциирует с образованием H^+ и OH^- , далее идёт процесс гидратации протона:



Обычно всю сложную совокупность равновесий, существующую между молекулами, условно записывают только в краткой форме:



Константа равновесия этого процесса при 25 °С

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где a_{H^+} , a_{OH^-} - активная концентрация (активность).

Для воды и её растворов произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов – величина постоянная при данной температуре и составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$. При этом активность молекул воды при отсутствии примесей можно рассчитать, как

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1000/M_{\text{H}_2\text{O}} = 1000/18 \approx 55,6 \text{ моль/л при } 25^\circ\text{C}.$$

$$\text{Таким образом, } K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 \approx 10^{-14}.$$

Эта величина и называется **ионным произведением воды** (K_ω)

$$K_\omega = K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \text{ или, согласно сокращенному уравнению} \\ K_\omega = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \approx 10^{-14}.$$

Постоянство ионного произведения воды означает, что в любом водном растворе (нейтральном, кислом или щелочном) всегда присутствуют оба вида ионов: и водородные, и гидроксильные.

В случае, если среда нейтральная

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Характер среды определяется теми ионами, концентрация которых больше.

Если $[\text{H}^+] > 10^{-7} - (10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} \dots)$ среда кислая.

Если $[\text{H}^+] < 10^{-7} - (10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10} \dots)$ среда щелочная.

На практике для удобства пользуются показателем кислотности (pH) и щелочности (pOH) – среды.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg[\text{H}^+],$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} \approx -\lg[\text{OH}^-].$$

Так как при 25°C

$$K_\omega = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \approx [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль/л}$$

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14,$$

то в водных растворах всегда:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Диссоциация воды – процесс эндотермический, поэтому K_ω зависит от температуры. С увеличением температуры K_ω возрастает, а с понижением – уменьшается. При 0°C $K_\omega = 0,114 \cdot 10^{-14}$, при 50°C $K_\omega = 5,47 \cdot 10^{-14}$, поэтому при таких температурах pH нейтральной среды уже не будет равно семи.

При температуре 50°C

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\sqrt{K_\omega} = -\lg\sqrt{5,47 \cdot 10^{-14}} = 6,63.$$

ПРИМЕР 10:

Определить водородный показатель pH в 0,006 М растворе серной кислоты при 25°C .



Из уравнения следует, что

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot C_{\text{к-ты}}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[2C_{\text{к-ты}}] = -\lg(2 \cdot 0,006) = 1,92.$$

ПРИМЕР 11:

Определить pH в 0,012 М растворе гидроксида бария при 25 °С.

Решение:

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - сильное основание



$$[\text{OH}^-] = 2C_{\text{осн}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

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

$$\text{pH} = 14 - \lg[2C_{\text{осн}}] = 14 - \lg[2 \cdot 0,012] = 12,38.$$

ПРИМЕР 12:

Рассчитать молярность раствора сильной кислоты H_2A , если известно значение $\text{pOH} = 12$.



$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 12 = 2.$$

Таким образом, $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л.

Из уравнения следует, что $[\text{H}^+] = 2C_{\text{к-ты}}$; откуда $C_{\text{к-ты}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ПРИМЕР 13:

Определить активность ионов водорода и значение $\text{p}a_{\text{H}^+}$ в $2,5 \cdot 10^{-3}$ М растворе HCl , содержащем кроме того $2,5 \cdot 10^{-3}$ М KCl .

Решение: Определим ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{H}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{K}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = 5 \cdot 10^{-3},$$

соответственно, коэффициент активности $\gamma = 0,96$.

Следовательно:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} = 0,96 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, откуда } \text{p}a_{\text{H}^+} = 2,62.$$

Задания к подразделу 6.5²⁶

1. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $2,52 \cdot 10^{-5}$; $1,78 \cdot 10^{-7}$; 10^{-11} .
2. Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с pH 2 и pH 10. Вычислить pH полученного раствора.

²⁶ В следующих заданиях, при отсутствии данных о плотности, ею следует пренебречь.

3. Найти значения pH и $[\text{H}^+]$ в водных растворах, в которых концентрация OH^- -ионов (в моль/л) составляет: $1,2 \cdot 10^{-4}$; $3,2 \cdot 10^{-6}$; $7,4 \cdot 10^{-11}$.
4. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови (pH 7,36) больше, чем в спинномозговой жидкости (pH 7,53)?
5. Рассчитать $[\text{H}^+]$ и pH конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,3 л 0,1 М раствора HCl и 200 мл 0,2 М раствора NaOH с последующим разбавлением водой до объема 10 л.
6. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH 0,005 %-го раствора HNO_3 .
7. Как изменится концентрация H^+ и гидроксид-ионов, если pH раствора понизится с 8 до 5; увеличится от 3 до 9?
8. Найти молярную концентрацию OH^- -ионов в водных растворах, в которых концентрация ионов H^+ (в моль/л) равна: 10^{-3} ; $1,4 \cdot 10^{-12}$.
9. Определить $[\text{H}^+]$ и pH раствора, в 3 л которого содержится $0,76 \cdot 10^{-3}$ моль гидроксид-ионов.
10. Насколько изменится pH раствора, полученного добавлением 1,0 л воды к 2,5 л азотной кислоты с pH 2 и $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$?
11. Как изменится pH раствора после добавления к 300 мл 0,03 Н раствора Ba(OH)_2 2000 мл воды?
12. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-4}$; $2,8 \cdot 10^{-7}$; $4,8 \cdot 10^{-12}$.
13. Найти pH растворов и молярную концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов (в моль/л) составляет: $3,2 \cdot 10^{-3}$; $6,2 \cdot 10^{-7}$; $8,4 \cdot 10^{-12}$.
14. Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с pH 2 и pH 11. Вычислить pH полученного раствора.
15. Рассчитать pH и pOH конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,1 л 0,3 М раствора HCl и 300 мл 0,4 М раствора NaOH с последующим разбавлением водой до объема 5 л.
16. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH 0,01 %-го раствора HNO_3 . Степень диссоциации считать равной единице.
17. Как изменится концентрация H^+ и гидроксид-ионов, если pH раствора понизится с 6,8 до 5,2; увеличится от 3,1 до 9,4?
18. Найти молярную концентрацию гидроксид-ионов в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: $1,4 \cdot 10^{-4}$; $8,4 \cdot 10^{-11}$.

19. Определить $[H^+]$ и pH раствора, в 4 л которого содержится $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль гидроксид-ионов.
20. Вычислить pH раствора, полученного добавлением 0,3 л воды к 0,5 л азотной кислоты с pH 3.
21. Как изменится pH раствора после добавления к 200 мл 0,04 Н раствора $Ba(OH)_2$ 200 мл воды?
22. Вычислить $[H^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-2}$; $6,7 \cdot 10^{-6}$; $6,6 \cdot 10^{-11}$.
23. Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с pH 1 и pH 10. Вычислить $[H^+]$ и pH полученного раствора.
24. Найти pH растворов и молярную концентрацию ионов $[H^+]$ в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов (в моль/л) составляет: $2 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-7}$; $2,9 \cdot 10^{-13}$.
25. Рассчитать $[H^+]$ и pH конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,4 л 0,1 М раствора H_2SO_4 и 100 мл 0,4 М раствора $NaOH$ с последующим разбавлением водой до объема 1 л.
26. Вычислить $[H^+]$ и pH 0,05 %-го раствора H_2SO_4 .
27. Как изменится концентрация H^+ и OH^- , если pH раствора понизится с 9 до 4; увеличится от 2 до 8?
28. Найти молярную концентрацию гидроксид-ионов в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: $3,4 \cdot 10^{-4}$; $5,4 \cdot 10^{-10}$.
29. Определить $[H^+]$ и pH раствора, в 1,3 л которого содержится $5,6 \cdot 10^{-3}$ моль гидроксид-ионов.
30. Вычислить pH раствора, полученного добавлением 0,5 л воды к 1,5 л азотной кислоты с pH 2.
31. Как изменится pH раствора после добавления к 300 мл 0,3 Н раствора KOH 200 мл воды?
32. Вычислить pH раствора, полученного растворением 98 %-го раствора H_2SO_4 ($V = 54,3$ мл, $\rho = 1,84$ г/см³) в 5 л воды. Диссоциацию кислоты в растворе считать полной, а плотность полученного раствора – равной 1 г/см³.
33. Как изменится концентрация ионов водорода, если pH раствора понизится с 9 до 6; увеличится от 4 до 8?
34. Вычислить молярность и нормальность раствора серной кислоты, если известно, что pH 2,2.

35. Рассчитать pH конечного раствора, приготовленного смешиванием 200 мл 0,1 М раствора HCl и 100 мл 0,2 М раствора NaOH с последующим разбавлением водой до объема 10 л.
36. Вычислить $[H^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $2,1 \cdot 10^{-3}$; $1,2 \cdot 10^{-7}$; $1,8 \cdot 10^{-11}$.
37. Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с pH 4 и pH 10. Вычислить $[H^+]$ и pH полученного раствора.
38. Рассчитать $[H^+]$ и pH конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,3 л 0,1 Н раствора H_2SO_4 и 200 мл 0,2 Н раствора $Ca(OH)_2$ с последующим разбавлением водой до 10 л.
39. Вычислить $[H^+]$ и pH 0,005 Н раствора HNO_3 . Степень диссоциации считать равной единице.
40. Как изменится концентрация ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$, если pH раствора понизится с 9 до 4; увеличится от 2 до 11?
41. Вычислить pH раствора, полученного добавлением 0,1 л воды к 0,5 л азотной кислоты с pH 3.
42. Как изменится pH раствора после добавления к 400 мл 0,4 Н раствора $Ca(OH)_2$ 400 мл воды?

6.6. Произведение растворимости и его роль в процессе водоподготовки

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ (ПР) - это характеристика насыщенных растворов малорастворимых соединений, чаще всего, солей, которые содержатся в природной воде: морской, грунтовой или речной. Такую воду использует любое промышленное предприятие после предварительной обработки в качестве промывного агента, теплоносителя, химического реагента и др.

Предварительная подготовка воды требуется для очистки природной воды не только от **ВЗВЕШЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ** – дисперсных частиц, но и от компонентов, присутствующих в ней в виде **КОЛЛОИДОВ** и в растворенном виде. Существует специальный раздел химии, который занимается изучением состава воды и очистки ее от нежелательных примесей. Этот раздел так и называется: **ВОДОПОДГОТОВКА**.

Малорастворимые соли: сульфиды поливалентных металлов, некоторые сульфаты, ортофосфаты, карбонаты, силикаты и другие, несмотря на их малое содержание в природной воде, представляют опасность для производства. Это связано с их способностью изменять свою растворимость при добавлении посторонних ионов или

изменении кислотности среды, а также при изменении термодинамических условий: температуры или давления. В результате этого, соли способны осаждаться на поверхности трубопровода, создавая плотный слой, не только уменьшающий диаметр труб, но также ухудшающий процесс теплообмена (например, в выпарных установках или бытовых радиаторах теплоснабжения).

Понятие **произведения растворимости** связано с процессами растворения **малорастворимых веществ**.

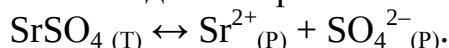
Растворимость, а, следовательно, и концентрация их в растворе чрезвычайно мала, $\ll 10^{-2}$ моль/л. Подобные растворы – всегда насыщенные, т.е. процесс

растворение $\leftrightarrow$ кристаллизация

является равновесным и обратимым.

ПРИМЕР 14:

Добавление избытка кристаллического сульфата стронция в насыщенный раствор не увеличит количество ионов. Кроме того, изменение термодинамических условий (охлаждение), наоборот, может привести к смещению равновесия влево, т.е. к осаждению кристаллов сульфата стронция.



Это означает, что малорастворимое вещество может перейти в раствор только в виде ионов и не существует в растворе в виде молекул. Константа равновесия для такого процесса будет определяться только концентрацией растворенной фазы и не зависит от концентрации твердого вещества:

$$K_p = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const} = \text{ПР}.$$

Константа равновесия, характеризующая растворение малорастворимого соединения, называется **произведением растворимости**. Величина произведения растворимости – это постоянная величина для данного малорастворимого соединения в его насыщенном растворе при заданной температуре (**ПРИЛОЖЕНИЕ 6**).

Поскольку в растворе присутствуют только ионы, то растворы малорастворимых солей называют сильными электролитами, а их концентрацию определяют по величине активности ионов (a).

ПРИМЕР 15: $\text{ПР} = a \text{Sr}^{2+} \cdot a \text{SO}_4^{2-}.$

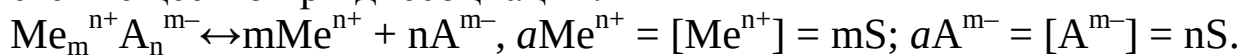
Этим правилом можно пренебречь лишь в случае, когда ионная сила в растворе менее, чем 0,001, и лишь при отсутствии в растворе других посторонних ионов.

Зная величину ПР, можно определить растворимость S (в моль/л) данной малорастворимой соли в растворе.

Растворимостью (в насыщенных растворах) называют предельную концентрацию вещества, которая может раствориться при данных термодинамических условиях.

Обычно в справочных пособиях ее выражают в г/100 г растворителя, в задачах – моль/л.

Растворимость зависит от числа ионов, на которые распадается вещество при диссоциации.



Таким образом, величину ПР можно записать как

$$\text{ПР} = (m S)^n \cdot (n S)^m.$$

Следовательно:

- 1) для двухионного вещества AlPO_4 : $\text{ПР} = S \cdot S = S^2$;
- 2) для трехионного вещества CaF_2 : $\text{ПР} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$;
- 3) для четырехионного вещества Ag_3PO_4 : $\text{ПР} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$;
- 4) для пятиионного вещества $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{ПР} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5$.

Наоборот, зная величину растворимости, можно вычислить ПР.

Добавка в растворы малорастворимых солей других видов ионов влияет на ионную силу раствора, поэтому растворимость такого соединения изменится, поскольку изменится их активность (концентрация). Существуют условия, при которых наблюдается выпадение осадков малорастворимых солей из растворов:

- 1) если $\text{ПР} > [\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$ – осадка не образуется;
- 2) если $\text{ПР} < [\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$ – осадок выпадет;
- 3) если $\text{ПР} = [\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$ – раствор насыщенный.

В насыщенном растворе малорастворимой соли, например, SrSO_4 , находящемся в соприкосновении с твёрдой солью, непрерывно протекают два противоположно направленных процесса. Под действием полярных молекул воды с поверхности соли постоянно отрываются гидратированные ионы Sr^{2+} и SO_4^{2-} . Эти гидратированные ионы, сталкиваясь с поверхностью соли, освобождаются от гидратных оболочек и занимают свои места на ее поверхности.

ПРИМЕР 16:

Определить, выпадет ли осадок иодида свинца(II) при 25 °С после сливания 100 мл 0,005 М раствора нитрата свинца(II) и 200 мл 0,01 М раствора иодида калия.

Решение: Обозначим V_1, C_1 – объём и концентрацию $Pb(NO_3)_2$ и V_2, C_2 –, KI . Примем $V_1 + V_2 = 300$ мл, поскольку концентрации растворов очень малы. Концентрация ионов Pb^{2+} составит

$$C_{Pb^{2+}} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}; C_{I^-} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2 \downarrow + 2KNO_3$$

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2 \downarrow$$

$PP_{PbI_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$ (согласно табличным данным, см. **ПРИЛОЖЕНИЕ 6**).

Произведение концентраций ионов

$$(C_{Pb^{2+}})(C_{I^-})^2 = \frac{C_1 V_1}{(V_1 + V_2)} \left(\frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} \right)^2 = \frac{C_1 V_1 \cdot C_2^2 V_2^2}{(V_1 + V_2)^3}$$

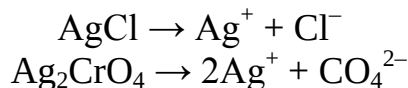
$$= \frac{0,005 \cdot 0,1 \cdot 0,01^2 \cdot 0,2^2}{(0,1 + 0,2)^3} = 7,4 \cdot 10^{-8}$$

Так как произведение ионов $[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 > PP$, то осадок образуется.

ПРИМЕР 17:

Какая соль более растворима в воде: $AgCl$ или Ag_2CrO_4 , и во сколько раз, если $PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $PP_{Ag_2CrO_4} = 1,2 \cdot 10^{-12}$ (см. **ПРИЛОЖЕНИЕ 6**)

Решение: Равновесие в насыщенных растворах $AgCl$ и Ag_2CrO_4 выражается следующими схемами:



Найдём растворимость каждой соли, обозначив S – растворимость $AgCl$, а S' – растворимость Ag_2CrO_4 :

$$PP_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = S^2$$

$$S = \sqrt{PP_{AgCl}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$PP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 4S'^3$$

$$S' = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\frac{S'}{S} = \frac{6,69 \cdot 10^{-5}}{1,34 \cdot 10^{-5}} \approx 5.$$

Для вычисления весового отношения растворимостей S и S' , соответственно, определим концентрации их солей в г/л:

$$M_{AgCl} = 143,4 \text{ г/моль}, \quad M_{Ag_2CrO_4} = 331,8 \text{ г/моль}$$

$$S = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 143,4 = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

$$S' = 6,69 \cdot 10^{-5} \cdot 331,8 = 2,21 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$$

$$\frac{S'}{S} = \frac{2,21 \cdot 10^{-2}}{1,92 \cdot 10^{-3}} = 42,4.$$

Следовательно, по растворимости в молярном соотношении хромат серебра лучше растворяется, чем его хлорид почти в 5 раз, а по массе – в 42 раза.

ПРИМЕР 18:

Вычислить растворимость CaSO_4 . Во сколько раз увеличится растворимость CaSO_4 после добавления к 1 л насыщенного раствора 0,01 моль K_2SO_4 ?

I. **БЕЗ УЧЁТА ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА** растворимость в воде

$$\begin{aligned}\text{CaSO}_4 &= \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \\ S &\quad S \quad S \\ \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} &= 2,4 \cdot 10^{-5} \\ \text{ПР} &= [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2 \\ S &= \sqrt{2,4 \cdot 10^{-5}} = 4,89 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Растворимость CaSO_4 в K_2SO_4 обозначим S' ,

$$\begin{aligned}\text{K}_2\text{SO}_4 &= 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \\ 0,01 &\rightarrow 0,01 \text{ моль/л} \\ \text{ПР} &= S'(S + 0,01) = S'(4,89 \cdot 10^{-3} + 0,01).\end{aligned}$$

Так как растворимость в воде K_2SO_4 ($S_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-2}$ моль/л) значительно больше, чем растворимость CaSO_4 ($S'_{\text{SO}_4^{2-}} = 4,89 \cdot 10^{-3}$ моль/л), то значением последней можно пренебречь.

$$\begin{aligned}\text{ПР} &= S' \cdot 0,01; \\ S' &= \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 2,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}} \\ \frac{S}{S'} &= \frac{4,89 \cdot 10^{-3}}{2,4 \cdot 10^{-3}} = 2,03 \text{ раза.}\end{aligned}$$

Растворимость CaSO_4 в 0,01 М K_2SO_4 меньше, чем в воде.

II. С УЧЁТОМ ИОННОЙ СИЛЫ.

Определим ионную силу раствора K_2SO_4

$$\begin{aligned}\mu &= 3C = 0,03; \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,55 \\ \text{ПР} &= S' \cdot 0,55 \cdot (S + 0,01) \cdot 0,55 \\ S' &= \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{(0,55)^2 \cdot 0,01} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \\ \frac{S}{S'} &= \frac{4,89 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}} = 0,6 \text{ раза.}\end{aligned}$$

Если учитывать увеличение общего количества ионов в растворе за счёт введения соли K_2SO_4 и увеличение за счёт этого ионной силы раствора, то растворимость соли несколько увеличивается.

Задания к подразделу 6.6

Вычислить растворимость (моль/л):

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 1. Иодида меди(I) | фторида кальция |
| 2. Ортофосфата железа(III) | сульфида висмута |
| 3. Сульфида ртути | иодида висмута |
| 4. Бромид серебра | сульфида серебра |
| 5. Ацетат серебра | ортофосфата цинка |
| 6. Хлорида серебра | ортоарсената цинка |
| 7. Хлорид серебра | ортофосфата стронция |
| 8. Хлората серебра | сульфида сурьмы (III) |
| 9. Цианида серебра | ортофосфата свинца(II) |
| 10. Оксалата бария | хлорида свинца(II) |
| 11. Сульфита бария | роданида свинца(II) |
| 12. Сульфата бария | ортоарсената свинца(II) |
| 13. Карбоната бария | бромид свинца(II) |
| 14. Карбоната бериллия | ортофосфата магния |
| 15. Ортофосфата висмута | ортоарсената магния |
| 16. Карбоната кальция | ортоарсената кобальта |
| 17. Хромата кальция | ортофосфата кальция |
| 18. Сульфита кальция | ортоарсената кальция |
| 19. Сульфата кальция | ортофосфата бария |
| 20. Оксалата кадмия | манганата бария |
| 21. Карбоната кобальта | фторида бария |
| 22. Карбоната марганца | ортоарсената бария |
| 23. Сульфида олова(II) | сульфата серебра |
| 24. Ортофосфата алюминия | сульфита серебра |
| 25. Сульфида серебра | ортофосфата серебра |
| 26. Роданида серебра | хромата серебра |
| 27. Хромата бария | дихромата серебра |
| 28. Карбоната бария | оксалата серебра |
| 29. Сульфида железа (II) | карбоната серебра |
| 30. Иодата серебра | ортоарсената серебра |
| 31. Сульфида кобальта | бромата бария |
| 32. Селенита кадмия | йодата бария |
| 33. Ортоарсената висмута | йодата кальция |
| 34. Карбоната кадмия | йодата меди(II) |
| 35. Оксалата кальция | йодата никеля(II) |
| 36. Селенида меди | йодида свинца(II) |

37. Карбоната железа (II) фторида стронция
38. Тиосульфата бария йодида олова(II)
39. Оксалата свинца фторида кальция
40. Сульфида меди(II) дифосфата бария
41. Хлорида ртути (I) сульфида висмута (III)
42. Сульфида цинка фторида магния
43. Роданида серебра в 0,1 М роданиде натрия
44. Иодата серебра в 0,2 М нитрате серебра
45. Карбоната бария в 0,1 М хлориде бария
46. Сульфида серебра в 0,1 М нитрате серебра
47. Фосфата алюминия в 0,1 М хлориде алюминия
48. Хромата бария в 1 М нитрате бария
49. Манганата бария в 0,2 М манганате калия
50. Дифосфата бария в 0,5 М нитрате бария
51. Ортоарсената висмута в 0,1 М нитрате висмута
52. Манганата бария в 1 М хлориде бария
53. Йодида висмута в 0,3 М иодиде натрия
54. Сульфида висмута в 0,1 М нитрате висмута
55. Оксалата кальция в 0,5 М хлориде кальция
56. Карбоната кадмия в 0,3 М хлориде кадмия
57. Сульфида кадмия в 0,1 М нитрате кадмия
58. Карбоната кобальта в 0,4 М хлориде кобальта
59. Сульфида кобальта в 0,1 М нитрате кобальта
60. Сульфида меди в 1 М сульфате меди
61. Йодида меди (I) в 0,1 М иодиде калия
62. Карбоната железа в 0,2 М сульфате железа (II)
63. Сульфида железа (II) в 0,2 М сульфате железа (II)
64. Ортофосфата железа (II) в 0,1 М хлориде железа (II)
65. Хлорида ртути(I) в 0,1 М соляной кислоте
66. Оксалата марганца в 0,1 М хлориде марганца
67. Хромата свинца(II) в 0,5 М хромате калия
68. Карбоната марганца в 0,1 М нитрате марганца
69. Карбоната никеля(II) в 0,1 М сульфате марганца
70. Йодата никеля(II) в 0,4 М сульфате никеля(II)
71. Бромид свинца(II) в 0,1 М перхлорате свинца(II)
72. Хромата стронция в 0,5 М хромате калия
73. Оксалата цинка в 0,5 М оксалате калия

74. Карбоната никеля(II) в 0,4 М карбонате калия
75. Сульфата кальция в 0,4 М сульфате калия
76. Фторида кальция в 0,1 М фториде кадмия
77. Карбоната меди(II) в 0,1 М карбонате натрия
78. Йодата серебра в 0,1 М йодате цезия
79. Фторида бария в 0,1 М фториде натрия
80. Карбоната кальция в 0,3 М карбонате натрия
81. Ортофосфата магния в 0,3 М ортофосфате натрия
82. Сульфата свинца(II) в 0,1 М нитрате свинца(II)
83. Сульфата стронция в 0,1 М бромиде стронция
84. Сульфида марганца в 0,2 Н сульфате марганца.

Выпадает ли осадок при сливании:

85. 0,3 л 10^{-6} М нитрата серебра и 0,7 л 10^{-6} М бромида калия
86. 0,5 л 10^{-6} М нитрата серебра и 1 л 10^{-5} М бромида калия
87. Равных объемов 10^{-4} М нитрата серебра и 10^{-4} М хромата калия
88. 0,5 л 10^{-5} М нитрата серебра и 1 л 10^{-5} М роданида натрия
89. 0,2 л 10^{-4} М нитрата серебра и 0,8 л 10^{-4} М оксалата калия
90. Равных объемов 10^{-5} М хлорида бария и 10^{-5} М хромата калия
91. Равных объемов 10^{-2} М хлорида бария и 10^{-8} М фторида калия
92. 5 мл 10^{-2} М хлорида бария и 25 мл 10^{-2} М фторида калия
93. Равных объемов 10^{-4} М нитрата висмута и 10^{-5} М иодида калия
94. 0,1 л 10^{-2} М хлорида кальция и 300 мл 10^{-4} М оксалата натрия
95. 0,2 л 10^{-4} М хлорида кальция и 800 мл 10^{-4} М оксалата калия
96. 100 мл 10^{-3} М нитрата кальция и 40 мл 10^{-1} М серной кислоты
97. 60 мл 10^{-4} М нитрата висмута и 40 мл 10^{-4} М иодида натрия
98. 0,5 л 10^{-3} М нитрата серебра и 1,5 л 10^{-3} М оксалата калия
99. 0,75 л 10^{-3} М нитрата серебра и 0,25 л 10^{-3} М дихромата калия
100. Равных объемов 10^{-3} М нитрата висмута и 10^{-4} М иодида натрия
101. 100 мл 10^{-3} М сульфата цинка и 50 мл 10^{-6} М Na_2CO_3
102. Равных объемов 10^{-5} М нитрата ртути и 10^{-6} М хлорида калия
103. 0,05 л 10^{-6} М нитрата никеля(II) и 0,1 л 10^{-5} М Na_2S
104. 1 л 10^{-2} М нитрата серебра и 5 л 10^{-2} М дихромата калия
105. 1 л 10^{-8} М хлорида алюминия и 2 л 10^{-6} М ортофосфата натрия
106. 100 мл 10^{-4} М сульфата цинка и 200 мл 10^{-6} М Na_2S
107. 100 мл 10^{-3} М нитрата кальция и 50 мл 10^{-1} М H_2SO_4
108. 200 мл 10^{-3} М хлорида бария и 150 мл 10^{-3} М серной кислоты
109. Равных объемов 10^{-5} М нитрата висмута и 10^{-3} М иодида натрия

110. 2 л 10^{-4} М нитрата серебра и 1 л 10^{-4} М дихромата калия
111. 1 л $4 \cdot 10^{-3}$ М бромида лития и 3 л $3 \cdot 10^{-3}$ М нитрата свинца(II)
112. 2 л $4 \cdot 10^{-3}$ М хлорида лития и 6 л $3 \cdot 10^{-3}$ М карбоната калия
113. 0,2 л $4 \cdot 10^{-3}$ М хлорида цинка и 0,6 л $3 \cdot 10^{-3}$ М цианида калия
114. 20 мл 10^{-3} М нитрата магния и 60 мл 10^{-3} М гидроксида калия
115. 10 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М хлорида магния и 30 мл $3 \cdot 10^{-3}$ М оксалата калия
116. 5 мл 10^{-3} М хлорида стронция и 15 мл 10^{-3} М оксалата калия
117. 1 л $4 \cdot 10^{-3}$ М сульфида натрия и 3 л $3 \cdot 10^{-3}$ М нитрата свинца(II)
118. 5 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М хлорида стронция и 15 мл $3 \cdot 10^{-3}$ М хромата калия
119. 20 мл 10^{-4} М нитрата серебра и 10 мл 10^{-4} М бромата калия
120. 20 мл 10^{-3} М хлорида железа и 30 мл 10^{-3} М сульфида натрия
121. 50 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М хлорида лития и 80 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М фторида натрия
122. 20 мл 10^{-4} М нитрата серебра и 10 мл $3 \cdot 10^{-5}$ М йодида калия
123. 5 мл 10^{-3} М хлорида кобальта и 15 мл 10^{-3} М оксалата калия
124. 0,1 л $4 \cdot 10^{-3}$ М хромата калия и 0,2 л $2 \cdot 10^{-3}$ М нитрата свинца(II)
125. 20 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М хлорида железа и 30 мл $3 \cdot 10^{-3}$ М оксалата калия
126. 0,1 л 10^{-3} М ортофосфата натрия и 60 мл 10^{-4} М сульфата цинка

6.7. Гидролиз

Гидролиз является частным случаем сольволиза – обменного взаимодействия растворённого вещества с растворителем.

Подобные процессы весьма распространены не только в производственных технологиях, но и в биологических процессах, например, при пищеварении. Так, человеческий организм не может переварить значительную часть растительного сырья: древесину или стебли многих растений из-за содержания в них целлюлозы. В то же время, легко переваривает **КРАХМАЛ** сырых фруктов и овощей. Причиной этого является то, что крахмал легко подвергается гидролизу и расщепляется на **МОНОМЕРНЫЕ ЗВЕНЬЯ ГЛЮКОЗЫ**, в то время как для гидролиза целлюлозы необходим мощный **КАТАЛИЗАТОР** или **ЭНЗИМЫ**, которые существуют в желудке жвачных животных. Механизм гидролиза углеводов и других полимеров растительного происхождения подробно рассматривается в курсе «Химия древесины и целлюлозы».

В курсе «Общая химия» мы рассмотрим лишь частные случаи сложного и многообразного процесса гидролиза – гидролиз **НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ**. *Под гидролизом солей понимают процесс взаимодействия ионов растворённой соли с молекулами воды, при-*

водящий к изменению в растворе соотношения между ионами водорода и гидроксила [1, 2, 6].

В водных растворах солей катионы или анионы, а иногда и те и другие могут оказывать влияние на равновесие воды:



При этом равенство концентраций водорода и гидроксида нарушается и реакция среды оказывается кислой или щелочной.

В реакции гидролиза вступают соли, образованные:

1. Слабой кислотой и слабым основанием.
2. Слабой кислотой и сильным основанием.
3. Слабым основанием и сильной кислотой.

Гидролизу **не** подвергаются соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием.

Степенью гидролиза (h) называется число, показывающее, какая часть общего количества соли подверглась гидролизу, т.е., какая часть соли под действием воды превращена в соответствующие кислоту или основание, в кислую или основную соль.

$$h = \frac{\text{количество прогидролизовавшихся молекул}}{\text{исходная концентрация соли}} = \frac{\Delta C}{C}$$

Таким образом, рассматривают следующие типы гидролиза.

6.7.1. Равновесие в растворах солей, образованных катионами сильного основания и анионами слабой кислоты

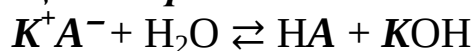
Гидролиз таких солей идёт по аниону.

а) **Соли, образованные одноосновными слабыми кислотами и сильными основаниями.** К этому типу солей относятся: KCN, NaNO₂, Ca(ClO)₂ и т.п.

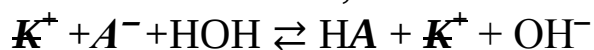
При растворении в воде цианистого калия эта соль распадётся на $\text{K}^+ + \text{CN}^-$. Ионы K^+ , встречаясь в водном растворе с ионами OH^- , могут дать неионизированную молекулу лишь на какой-то момент. Но так как KOH – сильное основание, равновесие сместится в сторону образования этих ионов. Слабая цианистоводородная кислота лишь в малой степени будет ионизирована.

Более строгую качественную оценку процесса гидролиза можно получить, рассчитав степень гидролиза такой соли.

В общем виде реакция гидролиза выглядит так:



K^+ – катион сильного основания, A^- – анион слабой кислоты.



Константа равновесия процесса гидролиза равна отношению равновесных концентраций:

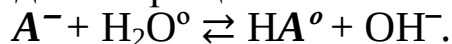
$$K_r = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}.$$

Из выражения $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$ находим $[OH^-] = K_w/[H^+]$.

$$K_r = \frac{[HA] \cdot K_w}{[A^-] \cdot [H^+]} = K_w / K_d,$$

где K_w – ионное произведение воды; K_d – константа диссоциации слабой кислоты.

Зная K_r и молярную концентрацию соли, можно вычислить степень гидролиза (h) для сокращенного ионного уравнения:



Если исходную концентрацию соли обозначить через «С», моль/л, то соотношение между компонентами в равновесном процессе можно записать следующим образом: $C = \Delta C + [C]$, где $\Delta C = C \cdot h$ – концентрация той части соли, которая подверглась гидролизу (из ранее приведенного уравнения $h = \Delta C/C$); $[C]$ – равновесная концентрация не прореагировавших частиц.

Таким образом, в результате реакции гидролиза образовалось:

$[A^-] = C - \Delta C = (C - C \cdot h)$ – оставшаяся концентрация анионов кислотного остатка;

$[HA^o] = \Delta C = C \cdot h$ – образовавшаяся концентрация слабой кислоты;

$[OH^-] = \Delta C = C \cdot h$ – образовавшаяся концентрация гидроксильных групп.

Заменив в выражении константы гидролиза значения концентраций, получим:

$$K_r = \frac{[OH^-] \cdot [HA^o]}{[A^-]} = \frac{C \cdot h \cdot C \cdot h}{C - C \cdot h} = \frac{C \cdot h^2}{1 - h}.$$

При очень малых значениях h , если $C/K_r > 100$, константа гидролиза может быть вычислена по упрощенной формуле:

$$K_r = C \cdot h^2, \text{ откуда } h = \sqrt{K_r/C}.$$

Учитывая, что в момент равновесия $[HA] = [OH^-] = C \cdot h$, приближенную формулу расчета константы гидролиза через концентрацию $[OH^-]$ представим:

$$K_r = [OH^-]^2 / C, \text{ откуда } [OH^-] = \sqrt{K_r \cdot C}.$$

В тех случаях, когда величина $h > 0,1$ ($C/K_r < 100$), выражение константы гидролиза *упростить нельзя*. В этом случае расчет степени гидролиза ведется по квадратному уравнению.

Выражение $K_r = \frac{C \cdot h^2}{1 - h}$ преобразуем к виду:

$$K_r \cdot (1 - h) = C \cdot h^2, \text{ затем } C \cdot h^2 + K_r \cdot h - K_r = 0, \text{ откуда}$$

$$h = \frac{-K_r \pm \sqrt{K_r^2 + 4K_r \cdot C}}{2 \cdot C}.$$

Для расчета $[OH^-]$ преобразуем его, заменяя $C \cdot h = [OH^-]$:

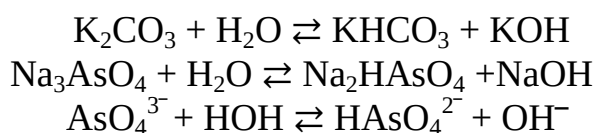
$$[OH^-] = \frac{-K_r \pm \sqrt{K_r^2 + 4K_r \cdot C}}{2 \cdot C}.$$

В качестве решения выбираем лишь положительные корни уравнений.

б) Равновесие в растворах солей, образованных сильными основаниями и многоосновным анионом слабой кислоты

К солям этого типа относятся нормальные соли, образованные слабыми кислотами: H_2S , H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2SiO_3 , H_4SiO_4 , H_2AsO_4 и катионами щелочных металлов.

ПРИМЕР 19:



Протекание гидролиза по первой ступени вполне закономерно, т.к. для угольной кислоты $K_{д2} \ll K_{д1}$ ($4,8 \cdot 10^{-11} \ll 4,5 \cdot 10^{-7}$), для ортомышьяковой кислоты $K_{д3} \ll K_{д2}$ ($3,0 \cdot 10^{-12} \ll 1,5 \cdot 10^{-7}$).

Вторую, и тем более третью, ступень гидролиза можно не рассматривать, так как добавка водородных ионов, обусловленная второй ступенью диссоциации, очень мала и не превышает погрешности приготовления раствора заданной концентрации или погрешности определения констант диссоциации.

В соответствии с общей закономерностью равновесий в разных растворах, константы гидролиза многоосновных кислот равны:

$$K_r(\text{CO}_3^{2-}) = K_w / K_{\text{д}(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-14} / 4,8 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4};$$

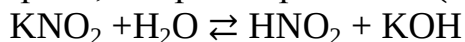
$$K_r(\text{AsO}_4^{3-}) = K_w / K_{\text{д}(\text{HAsO}_4^{2-})} = 10^{-14} / 3,0 \cdot 10^{-12} = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Растворы солей, образованных сильными основаниями и слабыми многоосновными кислотами, имеют щелочную реакцию. Расчет pH и степени гидролиза для данных солей аналогичен расчету для растворов одноосновных слабых кислот.

ПРИМЕР 20:

Вычислить h и pH 0,1 М раствора KNO_2 ($K_{\text{HNO}_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ при 25 °C).

Решение:



$$K_r = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{HNO}_2}} = 2 \cdot 10^{-9}$$

$$C_{\text{KNO}_2} / K_r = 0,1 / (2,9 \cdot 10^{-9}) > 100$$

$$K_r = C \cdot h^2; h = \sqrt{K_r / C} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,1}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = C \cdot h = 0,1 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л}$$

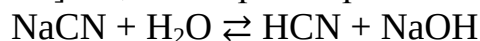
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \text{ pOH} = -\lg(1,4 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,4 = 4,85$$

$$\text{pH} = 14 - 4,85 = 9,15.$$

ПРИМЕР 21:

Вычислить $[\text{OH}^-]$ в 0,001 М растворе NaCN при 25 °C, $K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$.

Решение:



$$K_r = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{\text{NaCN}} = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-].$$

Количество негидролизированных групп $[\text{CN}^-] = C_{\text{NaCN}} - [\text{HCN}]$. В момент равновесия процесса гидролиза $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-]$. Подставим эти выражения концентраций в уравнение K_r :

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NaCN}} - [\text{OH}^-]}$$

$$C_{\text{NaCN}} / K_r = 10^{-3} / 1,6 \cdot 10^{-5} < 100.$$

Следовательно, расчет ведем по уравнению

$$[\text{OH}^-]^2 + K_r \cdot [\text{OH}^-] - K_r \cdot C_{\text{NaCN}} = 0,$$

$$[\text{OH}^-] = -1,6 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,6 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} \approx 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

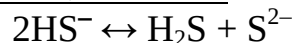
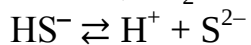
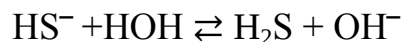
ПРИМЕР 22:

Определить K_r , h и pH растворов кислых солей, образованных взаимодействием сильных одноокислотных оснований и слабых многоосновных кислот (0,1 М раствор гидросульфида натрия NaHS), если

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}; \quad (\text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} = 7,05)$$

$$K_{\text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13}; \quad (\text{p}K_{\text{HS}^-} = 12,89)$$

Гидросульфид-ионы (HS^-) гидролизуются и диссоциируют по следующей схеме:



Находим K_r , h и pH этой соли

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]^2} = \frac{K_{\text{HS}^-}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} \approx 1,4 \cdot 10^{-6}$$

$$h = 2\sqrt{K_r} = 2\sqrt{1,4 \cdot 10^{-6}} \approx 2,4 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = h \cdot C; \quad [\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

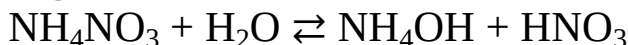
$$\text{pOH} = -\lg(2,4 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg 2,4 = 3,62$$

$$\text{pH} = 14 - 3,62 = 10,38.$$

6.7.2. Равновесие в водных растворах солей, образованных катионами слабого основания и анионами сильной кислоты

Гидролиз таких солей идет по катиону.

а) **Соли, образованные одноосновными слабыми основаниями и сильной кислотой.** К этому типу солей относятся: NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, AgNO_3 , CuCl_2 и т.д.



В общем виде: $\text{KA} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{HA}$,

где K^+ – катион слабого основания, A^- – анион сильной кислоты.



$$K_r = \frac{[\text{KOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{K}^+]} = \frac{[\text{KOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_d}.$$

Введя обозначения концентраций, аналогичные предыдущему типу гидролиза (с.115), получим:

C – концентрация исходной соли,

$[\text{K}^+] = C - [\text{KOH}^\circ] = C - \Delta C = (C - C \cdot h)$ – оставшаяся концентрация катионов,

$[\text{KOH}^\circ] = \Delta C = C \cdot h$ – равновесная концентрация образовавшегося слабого основания,

$[\text{H}^+] = \Delta C = C \cdot h$ – образовавшаяся концентрация ионов водорода.

Заменив в выражении константы гидролиза значения концентраций, получим:

$$K_r = \frac{[\text{KOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{K}^+]} = \frac{C \cdot h \cdot C \cdot h}{C - C \cdot h} = \frac{C \cdot h^2}{1 - h}$$

$$K_r = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

Если $C/K_r > 100$, то $K_r = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$; $[\text{H}^+] = \sqrt{K_r \cdot C}$.

Степень гидролиза $h = \sqrt{K_r/C}$.

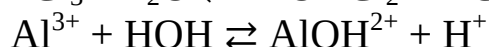
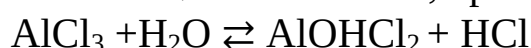
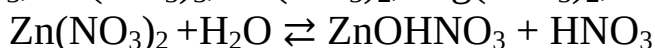
Если $C/K_r < 100$, то $K_r \cdot (C - [\text{H}^+]) = [\text{H}^+]^2$
 $[\text{H}^+]^2 - K_r \cdot C + K_r \cdot [\text{H}^+] = 0$

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_r \pm \sqrt{K_r^2 + 4K_r \cdot C}}{2 \cdot C}$$

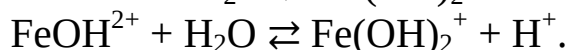
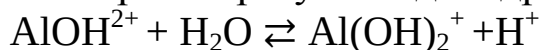
$K_r \cdot (1 - h) = C \cdot h^2$, затем $C \cdot h^2 + K_r \cdot h - K_r = 0$, откуда

$$h = \frac{-K_r \pm \sqrt{K_r^2 + 4K_r \cdot C}}{2 \cdot C}$$

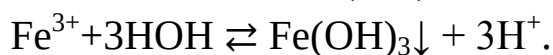
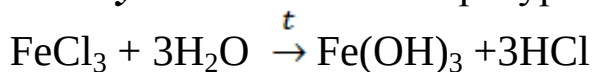
б) **Соли, образованные многовалентными катионами слабого основания и анионами сильной кислоты.** К этому типу солей относятся: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, AlCl_3 и т.д.



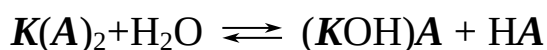
При комнатной температуре и умеренно концентрированных растворах солей гидролиз ограничивается первой стадией. При повышении температуры, а также по мере их разбавления гидролиз солей усиливается, и тогда заметно активизируется вторая стадия гидролиза, в результате которой образуются дигидроксоионы



При **значительном увеличении** температуры идет и третья ступень гидролиза



Рассмотрим реакцию в общем виде:

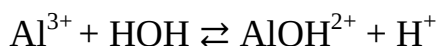
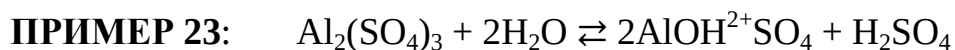




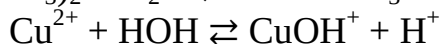
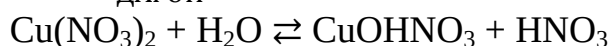
где K^{2+} – катион слабого двухвалентного основания, A^- – анион сильной одноосновной кислоты.

$$K_r = \frac{[KOH^+] \cdot [H^+]}{[K^{2+}]} = \frac{K_w}{K_{DKOH^+}}.$$

В знаменателе стоит значение константы диссоциации (для двухвалентного катиона) второй ступени. Если же валентность имеет другое значение, то – последней ступени.



$$K_r = \frac{K_w}{K_{DAlOH^{2+}}} = \frac{10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-9}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$$



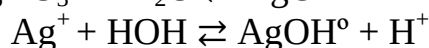
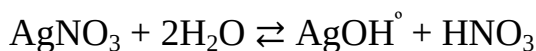
$$K_r = \frac{K_w}{K_{DCuOH^+}} = \frac{10^{-14}}{3,4 \cdot 10^{-7}} = 2,9 \cdot 10^{-6}$$

Расчет степени гидролиза и pH раствора проводится подобно расчету для однозарядных катионов.

ПРИМЕР 24:

Рассчитать pH, константу и степень гидролиза 0,1 М раствора $AgNO_3$.

Решение:



$$K_r = \frac{[AgOH^0] \cdot [H^+]}{[Ag^+]} = \frac{K_w}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = C_{AgNO_3} - [AgOH],$$

$$[AgOH] = [H^+]$$

$$K_r = \frac{[H^+]^2}{C_{AgNO_3} - [H^+]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

Отношение $C_{AgNO_3}/K_r > 100$, следовательно

$$[H^+] = \sqrt{K_r \cdot C_{AgNO_3}} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

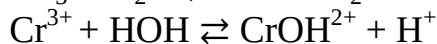
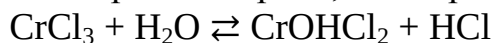
$$\text{pH} = -\lg(4,5 \cdot 10^{-7}) = 6,3.$$

$$h = \sqrt{K_r/C_{AgNO_3}} = 4,5 \cdot 10^{-6}.$$

ПРИМЕР 25:

Рассчитать степень гидролиза и pH 0,002 М раствора $CrCl_3$.

Решение:



$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{д3Cr(OH)}_3}} = 10^{-14}/10^{-10} = 10^{-4}.$$

Отношение $\frac{C_{\text{CrCl}_3}}{K_r} = 2 \cdot 10^{-3} / 10^{-4} < 100.$

Следовательно, расчёт проводим по уравнению

$$[\text{H}^+]^2 + K_r \cdot [\text{H}^+] - K_r \cdot C_{\text{CrCl}_3} = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_r \pm \sqrt{K_r^2 + 4K_r \cdot C_{\text{CrCl}_3}}}{2}$$

$$h = \frac{-K_r + \sqrt{K_r^2 + 4K_r \cdot C_{\text{CrCl}_3}}}{2 \cdot C_{\text{CrCl}_3}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 + 4 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}}{2} = 1,7 \cdot 10^{-5}, \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,7 \cdot 10^{-5}) = 5 - 0,23 = 4,75$$

$$h = [\text{H}^+] / C_{\text{CrCl}_3} = 1,7 \cdot 10^{-5} / 2 \cdot 10^{-3} = 8,5 \cdot 10^{-3}.$$

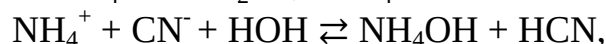
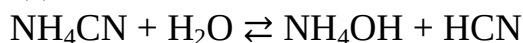
6.7.3. Равновесие в водных растворах солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот

К таким солям относятся: NH_4F , NH_4ClO , $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$, Cr_2S_3 , Al_2S_3 , NH_4CN и т.п.

При растворении этих солей гидролиз может протекать обратимо, если соль образована слабым *однозарядным катионом* и слабым *многозарядным анионом*, или до конца, если такая соль образована *многозарядным катионом*. pH среды определяется силой того электролита, чья константа диссоциации оказывается больше.

ПРИМЕР 26:

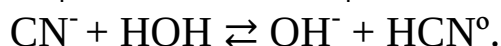
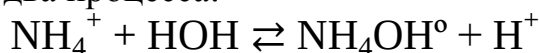
Случай однозарядных ионов.



$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CN}^-]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCN}] \cdot K_w}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{дHCN}} \cdot K_{\text{дNH}_4\text{OH}}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-5}} = 0,92.$$

В реакции протекают два процесса:



Степень гидролиза иона находится в обратной зависимости от константы диссоциации образующейся кислоты или основания.

$$h_{\text{NH}_4^+} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{Г}}}{K_{\text{дNH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{соли}}}};$$

$$h_{\text{CN}^-} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{Г}}}{K_{\text{дHCN}} \cdot C_{\text{соли}}}}.$$

Так как $K_{\text{дNH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5} > K_{\text{дHCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$, то

$$h_{\text{NH}_4^+} < h_{\text{CN}^-}.$$

Концентрация образовавшихся ионов H^+ и OH^- прямо пропорциональна степени гидролиза, следовательно, $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ т.е. в рассматриваемом случае раствор соли NH_4CN будет иметь слабощелочную реакцию. А вот в растворе соли NH_4NO_2 среда будет слабокислая, так как

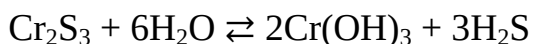
$$K_{\text{дHCN}} > K_{\text{дNH}_4\text{OH}}.$$

Нейтральная реакция раствора соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, возможна лишь при равенстве констант диссоциации основания и кислоты.

ПРИМЕР 27:

$K_{\text{дCH}_3\text{COOH}} = K_{\text{дNH}_4\text{OH}}$, поэтому соль $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ даёт нейтральный раствор.

Соли, образованные многоосновными кислотами и основаниями, гидролизуются практически необратимо и до конца. Такие соли, как: $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$, $\text{Al}(\text{CO}_3)_3$, Cr_2S_3 , Al_2S_3 . По этой причине они не могут быть получены в растворе.



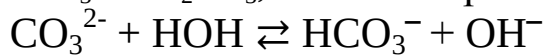
Рассматривая всё изложенное ранее, легко заметить, что степень гидролиза тем больше, чем меньше концентрация раствора.

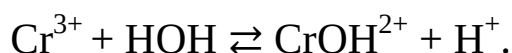
Известно, что ионное произведение воды с увеличением температуры от 25°C до 100°C возрастает примерно в 70 раз, тогда как константы диссоциации кислот и оснований в этом температурном интервале, как правило, почти не изменяются. Отсюда следует, что константы гидролиза, а следовательно и степени гидролиза будут быстро возрастать при нагревании растворов.

Таким образом, степень гидролиза соли будет всегда больше в разбавленных и нагретых растворах.

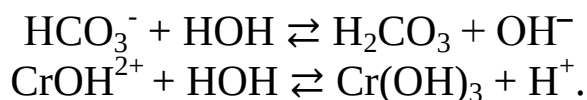
6.7.4. Взаимодействие растворов двух солей, взаимно усиливающих гидролиз друг друга

В растворах CrCl_3 и Na_2CO_3 , взятых порознь, устанавливаются равновесия

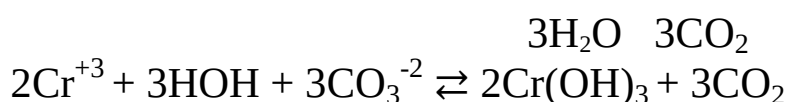
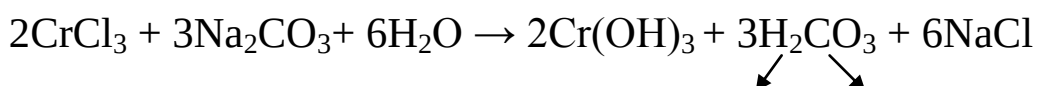




Гидролиз обеих солей ограничивается практически этой первой стадией. Если смешать растворы этих солей, то ионы H^+ и OH^- уходят из среды реакции в виде малодиссоциирующей воды, что смещает оба равновесия вправо и активизирует последующие ступени гидролиза



Это в конечном счёте приводит к образованию слабого основания и слабой кислоты.



По этой схеме идёт взаимодействие железа (III) и Al (III) с карбонатами щелочных металлов, а также Cr(III) и Al(III) с сульфидами аммония или натрия.

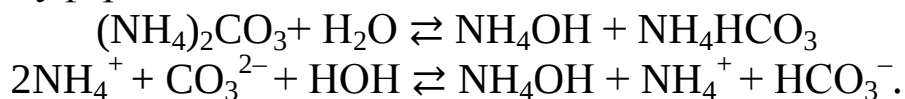
6.7.5. Буферные системы

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ играют большую роль в производственных процессах и жизнедеятельности живых организмов. Например, к числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов – *КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ГОМЕОСТАЗ*.

В целлюлозно-бумажном производстве необходимость поддерживать постоянное значение pH среды вызвана особенностью ведения процесса варки в щелочной среде. Поддержание высоких значений pH позволяет снизить деструкцию целлюлозы и конденсацию лигнина, что способствует повышению качества получаемой продукции.

Буферными называются такие растворы, которые способны сохранять определенное значение pH при добавлении небольшого количества сильной кислоты или щелочи.

Так соли, содержащие однозарядный катион и многозарядный анион, например, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, – при гидролизе приводят к возникновению буферных систем.



Добавление в полученную систему ионов водорода приведет к связыванию их в малодиссоциирующую угольную кислоту или дополнительное количество гидрокарбонат-ионов, а добавление избытка ионов OH^- увеличит содержание слабого основания. Буферные растворы характеризуются *буферной емкостью*. Это число эквивалентов кислоты или основания, которые необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы изменить pH системы на единицу.

Соли, содержащие сильное основание и сильную кислоту гидролизу не подвергаются, так как их ионы не связываются с ионами воды в малодиссоциирующие соединения.

Задания к подразделу 6.7

Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH среды:

1. 0,1 М раствора хлорида аммония
2. 0,01 Н раствора формиата натрия
3. 0,1 М раствора цианида калия
4. 0,01 Н раствора гипохлорита аммония
5. 0,001 М раствора гипохлорита рубидия
6. 0,1 Н раствора ацетата калия
7. 0,01 Н раствора фторида натрия
8. 0,01 Н раствора нитрата аммония
9. 0,1 Н раствора формиата калия
10. 0,001 Н раствора бромиды аммония
11. 0,01 Н раствора цианида натрия
12. 0,0001 Н раствора йодида аммония
13. 0,1 М раствора нитрита калия
14. 0,1 Н раствора нитрита аммония
15. 0,1 Н раствора фторида серебра
16. 0,1 Н раствора формиата аммония
17. 0,01 Н раствора фторида калия
18. 0,1 М раствора цианида аммония
19. 0,01 Н раствора ацетата натрия
20. 0,1 М раствора гипохлорита аммония
21. 0,1 Н раствора фторида натрия
22. 0,1 Н раствора ацетата аммония
23. 0,001 М раствора цианида рубидия
24. 0,1 Н раствора фторида аммония
25. 0,001 Н раствора формиата рубидия

26. 0,1 Н раствора нитрата аммония
27. 0,1 Н раствора фторида калия
28. 0,1 Н раствора бромиды аммония
29. 0,001 Н раствора ацетата рубидия
30. 0,1 Н раствора йодида аммония
31. 0,01 Н раствора фторида серебра
32. 0,01 Н раствора нитрита аммония
33. 0,01 М раствора гипохлорита калия
34. 0,01 Н раствора формиата аммония
35. 0,001 Н раствора нитрита рубидия
36. 0,01 Н раствора цианида аммония
37. 0,1 М раствора гипохлорита натрия
38. 0,01 Н раствора ацетата аммония
39. 0,01 Н раствора нитрита натрия
40. 0,01 Н раствора фторида аммония
41. 0,01 Н раствора сульфита натрия
42. 0,01 М раствора йодида аммония
43. 0,01 Н раствора гидросульфита натрия
44. 0,01 Н раствора карбоната натрия
45. 0,01 Н раствора гидрокарбоната натрия
46. 0,1 Н раствора ортофосфата натрия
47. 0,1 Н раствора гидроортофосфата натрия
48. 0,1 Н раствора дигидроортофосфата натрия
49. 0,01 Н раствора гидросульфида натрия
50. 0,01 Н раствора сульфида натрия
51. 0,01 Н раствора нитрата цинка
52. 0,1 Н раствора гидроксонитрата цинка
53. 0,01 Н раствора нитрата свинца(II)
54. 0,1 Н раствора гидроксонитрата свинца(II)
55. 0,01 Н раствора нитрата железа(II)
56. 0,1 Н раствора гидроксонитрата железа(III)
57. 0,01 Н раствора нитрата железа(III)
58. 0,01 Н раствора нитрата алюминия
59. 0,01 Н раствора нитрата кадмия
60. 0,01 Н раствора хлорида меди(II)
61. 0,01 Н раствора нитрата хрома(III)
62. 0,01 Н раствора тиосульфата натрия
63. 0,01 Н раствора хромата калия

64. 0,01 Н раствора ортофосфата натрия
65. 0,1 Н раствора ортоарсената натрия
66. 0,1 Н раствора гидроортоарсената натрия
67. 0,1 Н раствора дигидроортоарсената натрия
68. 0,01 Н раствора дитионата калия
69. 0,001 Н раствора гидродитионата калия
70. 0,01 Н раствора ортофосфата натрия
71. 0,01 Н раствора гидроортофосфата натрия
72. 0,01 Н раствора дигидроортофосфата натрия
73. 0,001 Н раствора гидросульфида натрия
74. 0,01 Н раствора гидроксонитрата цинка
75. 0,01 Н раствора гидроксонитрата висмута (III)
76. 0,01 Н раствора гидроксонитрата железа (III)
77. 0,01 Н раствора ортоарсената натрия
78. 0,01 Н раствора гидроортоарсената натрия
79. 0,01 Н раствора дигидроортоарсената натрия
80. 0,01 Н раствора гидроксонитрата свинца (II)
81. 0,001 Н раствора нитрата железа (II)
82. 0,01 Н раствора гидроксохлорида сурьмы (III)
83. 0,1 Н раствора дитионата калия
84. 0,01 Н раствора гидродитионата калия.

Написать уравнения реакций и указать рН (<7, равно 7, >7) водных растворов следующих солей (без расчета):

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 85. Нитрата калия | Гипохлорита натрия |
| 86. Хлорита калия | Хлорида аммония |
| 87. Бромид аммония | Роданида калия |
| 88. Перманганата калия | Хлората натрия |
| 89. Хлорита калия | Хлорита аммония |
| 90. Гипохлорита калия | Арсената натрия |
| 91. Сульфида натрия | Хромата калия |
| 92. Плюмбата калия | Хлорида железа(III) |
| 93. Нитрата магния | Хлорида бериллия |
| 94. Сульфата натрия | Карбоната натрия |
| 95. Сульфита натрия | Сульфида алюминия |
| 96. Хлорида марганца | Хромита натрия |
| 97. Карбоната калия | Хлорида олова(II) |
| 98. Тетрабората натрия | Нитрита калия |

99.	Гипоиодида натрия	Нитрата аммония
100.	Иодида натрия	Фторида натрия
101.	Цианида натрия	Перхлората калия
102.	Иодата калия	Ацетата натрия
103.	Гипохлорита аммония	Ортофосфата натрия
104.	Оксалата натрия	Сульфида натрия
105.	Станната натрия	Хлорида сурьмы(III)
106.	Сульфата железа(III)	Сульфата алюминия
107.	Хлорида хрома(III)	Иодида бария
108.	Карбоната алюминия	Ортофосфата калия
109.	Сульфида хрома	Сульфата марганца
110.	Нитрата цинка	Ацетата аммония
111.	Селенита натрия	Ортохромита бария
112.	Дитионата калия	Нитрата алюминия
113.	Нитрата железа(II)	Нитрата железа(III)
114.	Нитрата кадмия	Нитрата свинца(II)
115.	Нитрата хрома(III)	Нитрата цинка
116.	Нитрита аммония	Оксалата магнезия
117.	Ортоарсената натрия	Сульфата железа(II)
118.	Сульфата магнезия	Формиата аммония
119.	Цианида калия	Цианида аммония
120.	Хлорида меди(II)	Фторида серебра
121.	Фторида калия	Фторида аммония
122.	Сульфита аммония	Сульфита калия
123.	Йодида аммония	Сульфита алюминия
124.	Сульфата хрома(III)	Сульфата бериллия
125.	Сульфата меди(II)	Сульфата никеля(II)
126.	Сульфата олова(II)	Сульфата кобальта(II)
127.	Гидродитионата калия	Гидрокарбоната натрия
128.	Гидроксонитрата железа(III)	Гидроксонитрата меди(II)
129.	Гидроксонитрата никеля(II)	Гидроксонитрата свинца(II)
130.	Гидроксонитрата цинка	Гидроортоарсената натрия
131.	Гидроортофосфата калия	Гидроортофосфата натрия
132.	Гидросульфида натрия	Гидросульфита натрия
133.	Гидроортофосфата натрия	Гидроортофосфата натрия
134.	Дигидроортофосфата калия	Дигидроортоарсената натрия
135.	Гидроксонитрата железа(II)	Гидроксохлорида алюминия

136.	Гидроксохлорида кадмия	Гидроксохлорида железа(II)
137.	Гидроксохлорида железа(III)	Гидроксохлорида магния
138.	Гидроксохлорида меди(II)	Гидроксохлорида никеля(II)
139.	Гидроксохлорида свинца(II)	Гидроксохлорида цинка
140.	Гидроортоарсената калия	Гидроортофосфата натрия
141.	Гидроортофосфата калия	Гидросульфида калия
142.	Гидросульфита калия	Гидроортофосфата калия
143.	Гидроортофосфата натрия	Дигидроортофосфата натрия
144.	Дигидроортоарсената калия	Гидродитионата натрия
145.	Гидроксонитрата железа(III)	Гидроксонитрата меди(II)
146.	Гидроксонитрата никеля(II)	Гидроксонитрата свинца(II)
147.	Гидроксонитрата цинка	Гидрокарбоната калия.

Варианты заданий к разделам 1–5

Таблица 1

№ ва- ри- ан- та	Классы неорга- ниче- ских со- едине- ний		Закон эквива- лентов		Способы выражения концентраций						Строе ние атома	Химическая связь			
	1		2		3							4			5
1	10	61	42	43	6	43	95	121	201	226	42	1	43	85	
2	2	45	34	44	9	44	84	135	195	232	41	2	44	86	
3	6	53	10	45	21	50	100	140	189	225	2	3	45	87	
4	14	47	11	46	24	64	105	144	181	229	3	4	46	88	
5	16	55	37	47	5	70	96	137	172	219	4	5	47	89	
6	27	58	32	48	25	73	85	145	190	231	5	6	48	90	
7	22	62	16	49	10	75	106	150	202	212	6	7	49	91	
8	32	67	40	50	22	71	113	159	209	224	7	8	50	92	
9	11	59	4	61	23	78	133	152	200	228	8	9	51	93	
10	21	65	24	52	40	51	86	141	173	214	9	10	52	94	
11	23	64	38	53	28	76	118	146	208	167	10	11	53	95	
12	1	43	36	54	32	74	107	158	171	217	11	12	54	96	
13	30	68	17	55	42	72	119	154	174	218	12	13	55	97	
14	34	66	19	46	34	65	87	136	180	213	13	14	56	98	
15	35	70	24	55	38	68	94	161	165	225	14	15	57	99	
16	18	51	28	58	36	52	117	150	167	215	15	16	58	100	
17	5	44	30	59	41	45	97	160	182	216	16	17	59	101	
18	39	56	26	63	33	69	101	153	207	228	17	18	60	102	
19	40	69	5	51	4	55	88	129	175	212	18	19	61	103	
20	36	80	17	62	11	63	108	156	169	227	19	20	62	104	
21	42	79	13	56	15	53	120	146	191	213	20	21	63	105	
22	41	81	25	44	39	2	89	121	203	232	21	22	64	106	
23	33	78	42	61	13	79	114	131	196	231	22	23	65	107	
24	3	83	22	59	27	54	98	155	183	215	23	24	66	108	
25	47	82	20	58	26	66	112	122	210	220	24	25	67	109	
26	28	75	32	57	29	76	102	138	204	217	25	26	68	110	
27	7	74	18	56	3	46	90	142	184	222	26	27	69	111	
28	8	52	9	57	12	56	104	123	176	226	27	28	70	112	
29	29	50	14	54	35	80	109	139	192	221	28	29	71	113	
30	31	56	37	52	2	47	116	124	206	220	29	30	72	114	
31	21	57	31	51	16	57	91	132	165	185	30	31	73	115	
32	41	61	35	50	30	59	111	128	177	223	31	32	74	116	
33	15	69	21	49	37	67	99	125	198	220	32	33	75	117	
34	9	67	27	48	1	49	108	147	205	226	33	34	76	118	
35	1	71	6	47	14	48	92	143	193	218	34	35	77	119	
36	18	77	39	60	31	77	99	157	186	219	35	36	78	120	
37	19	76	8	45	18	58	110	130	178	216	36	37	79	121	
38	17	84	15	53	7	81	103	126	199	230	37	38	80	122	
39	20	82	23	62	19	60	93	127	194	224	38	39	81	123	
40	24	83	3	60	17	61	111	148	187	226	39	40	82	124	
41	42	81	7	43	8	82	115	149	179	232	40	41	83	125	
42	4	62	1	54	20	83	94	134	188	211	1	42	84	126	

Варианты заданий к разделу 6

Таблица 2

№ вар.	Электролиты		Ионное произ- ведение воды	Произведение раствори- мости			Гидролиз			
	силь- ные	сла- бые								
	6.2	6.3	6.4	6.5			6.6			
1	1	1	1	1	43	85	1	43	85	127
2	2	2	2	2	44	86	2	44	86	128
3	3	3	3	3	45	87	3	45	87	129
4	4	4	4	4	46	88	4	46	88	130
5	5	5	5	5	47	89	5	47	89	131
6	6	6	6	6	48	90	6	48	90	132
7	7	7	7	7	49	91	7	49	91	133
8	8	8	8	8	50	92	8	50	92	134
9	9	9	9	9	51	93	9	51	93	135
10	10	10	10	10	52	94	10	52	94	136
11	11	11	11	11	53	95	11	53	95	137
12	12	12	12	12	54	96	12	54	96	138
13	13	13	13	13	55	97	13	55	97	139
14	14	14	14	14	56	98	14	56	98	140
15	15	15	15	15	57	99	15	57	99	141
16	16	16	16	16	58	100	16	58	100	142
17	17	17	17	17	59	101	17	59	101	143
18	18	18	18	18	60	102	18	60	102	144
19	19	19	19	19	61	103	19	61	103	145
20	20	20	20	20	62	104	20	62	104	146
21	21	21	21	21	63	105	21	63	105	147
22	22	22	22	22	64	106	22	64	106	117
23	23	23	23	23	65	107	23	65	107	121
24	24	24	24	24	66	108	24	66	108	98
25	25	25	25	25	67	109	25	67	109	125
26	26	26	26	26	68	110	26	68	110	137
27	27	27	27	27	69	111	27	69	111	126
28	28	28	28	28	70	112	28	70	112	130
29	29	29	29	29	71	113	29	71	113	134
30	30	30	30	30	72	114	30	72	114	140
31	31	31	31	31	73	115	31	73	115	145
32	32	32	32	32	74	116	32	74	116	146
33	33	33	33	33	75	117	33	75	117	123
34	34	34	34	34	76	118	34	76	118	135
35	35	35	35	35	77	119	35	77	119	144
36	36	36	36	36	78	120	36	78	120	128
37	37	37	37	37	79	121	37	79	121	131
38	38	38	38	38	80	122	38	80	122	145
39	39	39	39	39	81	123	39	81	123	147
40	40	40	40	40	82	124	40	82	124	133
41	41	41	41	41	83	125	41	83	125	129
42	42	42	42	42	84	126	42	84	126	140

Алфавитный указатель

- Агрегаты 80, 83
Активность 83
Амфотерные гидроксиды 7
Ассоциаты 83
Аэрозоль 81
Валентные электроны 56, 136
Влажность 42
Гибридизация sp sp^2 sp^3 69, 70
Гидратация 86
Гидролиз 23, 113
Гидролиз неорганических солей 113
Главное квантовое число 52
Грубодисперсные системы 81
Дисперсные системы 80, 81
Длина связи 61
Древесина 4, 5, 6, 50
Закон разбавления Оствальда 95
Закон эквивалентов 15, 16
Зола 6, 11
Ионная кристаллическая решетка 62
Ионная связь 62
Ионная сила раствора 87
Квантовые числа 52
Кислоты 7
Классификация неорг. веществ 6, 7
Количество вещества 16, 18
Количество эквивалентов 18
Коллоидно-дисперсный 81
Комплексные соединения 68
Константа диссоциации 85
Концентрация 26
Координационные соединения 68
Коэффициент активности 87, 89
Линейная форма молекулы 69
Малорастворимые вещества 105
Метод валентных связей 68
Метод молекулярных орбиталей 64
Молекулярная диссоциация 83
Молекулярная орбиталь разрыхляющая 65
Молекулярная орбиталь связывающей 65
Насыщаемость 61
Оксиды 6
Опалесцирующие жидкости 82
Орбитальное квантовое число 52, 53
Основания 7
Плоский треугольник 69
Полярность 61
Правило Клечковского 56
Правило минимума энергии 56
Правило Хунда 56
Принцип Паули 56
Произведение растворимости 105, 106
Процессы растворения 80
Растворение 80
Раствор идеальный 83
Растворимость вещества 26, 106
Раствор коллоидный 81, 82
Растворы водные и неводные 83
Растворы газовые 82
Растворы истинные 80, 82
Растворы жидкие 83
Растворы неэлектролитов 84
Растворы электролитов 84
Реакции нейтрализации 10
Реальные растворы 83
Связь дативная 68
Связь донорно-акцепторная 68
Связь металлическая 62
Связь обменного типа 68
Соли 8
Сольватация 83
Сольваты 84
Сольволиз 113
Средний коэффициент активности 88
Спин 54, 55
Спиновое квантовое число 55
Степень диссоциации 85
Строение атома 51
Суспензия 81
Твердые растворы 82
Тетраэдрическая форма 69, 70
Тиндаля конус 82
Тригональная пирамида 70
Угловая молекула 69
Фактор эквивалентности 17
Частичный эффективный заряд 62
Эквивалент 17
Эквивалентная масса элемента 17, 18
Эквивалентные соотношения 15
Электролит сильный 85, 86, 93
Электролит слабый 85, 94
Электролитическая диссоциация 83
Электроотрицательность 63
Эмульсия 81
Энергетическая диаграмма атомов 56
Энергия ионизации 63
Энергия связи 61
Энергия сродства к электрону 63

Список терминов

Активная щелочь – в сульфатном производстве целлюлозы суммарное содержание $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$.

Алюмокалиевые квасцы – (Aluminium Potassium Sulphate, Potassium alum, алунит). Химическая формула: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – большие прозрачные бесцветные кристаллы.

Анион – отрицательно заряженный ион. Характеризуется величиной отрицательного электрического заряда; например, Cl^- — однозарядный анион, а SO_4^{2-} — двузарядный анион.

Ацетон – диметилкетон, систематическое наименование: (пропанон) — простейший представитель кетонов. Формула: $\text{CH}_3\text{—}(\text{C}=\text{O})\text{—CH}_3$. Бесцветная легкоподвижная летучая жидкость с характерным запахом.

Белый щелок – водный раствор, предназначенный для варки целлюлозы и содержащий в качестве основных компонентов гидроксид натрия (NaOH) и сульфид натрия (Na_2S).

Бензол – (C_6H_6 , PhH) — органическое химическое соединение, бесцветная жидкость с приятным сладковатым запахом. Простейший ароматический углеводород. Бензол входит в состав бензина, широко применяется в промышленности.

Валентность – способность атомов химических элементов образовывать определённое число химических связей с атомами других элементов.

Варка древесины – техническую целлюлозу получают в процессе варки, под которой понимают обработку древесного или другого растительного сырья раствором химических реагентов при повышенных температуре и давлении. Применяемый раствор химикатов называется варочным раствором. Процесс получения целлюлозы сводится к освобождению ее от лигнина, гемицеллюлоз, смол, жиров и таннидов, сопровождающих целлюлозу в растительной ткани, каким-либо способом химической обработки. Поскольку основным веществом, от которого стремятся освободить растительную ткань в результате химической обработки, является лигнин, процесс получения целлюлозы называется делигнификацией соответствующего растительного сырья (древесины, соломы хлебных злаков, тростника и т. п.). Продукт делигнификации называется технической целлюлозой.

Взвешенные примеси – взвешенные твердые примеси, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспендированных органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов. Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды. Содержание в воде взвешенных примесей, измеряемое в мг/л, дает представление о загрязненности воды частицами, в основном, условным диаметром более $1 \cdot 10^{-4}$ мм.

Водоподготовка – комплекс технологических процессов обработки и очистки воды для приведения ее качества в соответствие с требованиями потребителей.

Вся щелочь – все натриевые соли *белого щелока*.

Гемицеллюлозы – высокомолекулярные (молярная масса 1000—12000) гетерополисахариды (см. Полисахариды). Встречаются в значительном количестве (от 6 до 27 %) в одревесневших частях растений (соломе, семенах, орехах, древесине) вместе с целлюлозой.

Гидросульфиды – (гидросульфид производные) кислые соли сероводородной кислоты: KHS , $\text{R} - \text{S} - \text{H}$.

Делигнификации древесины – процесс удаления лигнина из древесины одним из возможных способов.

Дипольный момент (электрический момент диполя) – векторная величина, характеризующая асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральной системе. Два одинаковых по величине заряда «+» q и «–» q образуют электрический диполь с дипольным моментом $m = q \cdot l$, где l – расстояние между зарядами.

Диссоциация – (от лат. dissociatio — разделение, разъединение) – процесс, заключающийся в распаде молекул на несколько более простых частиц — молекул, атомов, радикалов или ионов.

Едкое кали – гидроксид калия (лат. Kalium hydroxidum, англ. Potassium hydroxide, «калиевый щёлок») — KOH . Тривиальные названия: едкое кали, каустический поташ. Бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы, но гигроскопичность меньше, чем у гидроксида натрия.

Жиры – триглицериды — природные органические соединения, полные сложные эфиры глицерина и одноосновных жирных кислот; входят в класс липидов.

Инициирование – (от лат. injicio — вбрасываю, вызываю, возбуждаю) – возбуждение цепной химической или ядерной реакции в результате внешнего воздействия на систему (удара, света, ионизирующей радиации, потока нейтронов и т. д.).

Иодометрия – метод *титриметрического анализа* веществ, которые обладают окислительными или восстановительными свойствами, основанный на использовании обратимой реакции: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$. Систему $\text{I}_2/2\text{I}^-$, нормальный потенциал которой равен + 0,53 В (25 °С), используют для определения восстановителей с потенциалом < + 0,53 В и окислителей с потенциалом > + 0,53 В. Рабочими растворами при титровании служат растворы иода и тиосульфата натрия, индикатором — крахмал.

Камеди – полисахариды древесины, растворимые в воде. Лиственничная камедь имеет клеящие свойства и применима в текстильной, спичечной и полиграфической промышленности.

Катион – положительно заряженный ион. Характеризуется величиной положительного электрического заряда: например, NH_4^+ – однозарядный катион, Ca^{2+} – двузарядный катион.

Каустическая сода – гидроксид натрия (лат. Natrii hydroxidum; другие на-

звания – каустик, едкий натр, едкая щёлочь) – самая распространённая щёлочь, химическая формула NaOH. В год в мире производится и потребляется более 57 млн. т едкого натра.

Кисотно-основной гомеостаз – способность поддерживать постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов. Относится к числу исключительных свойств живых организмов. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

Коллоиды – (др. - греч. κόλλα — клей и εἶδος — вид; «клеевидные») — дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубо-дисперсными системами — взвесями. Это состояние как бы соединяет в себе свойства твердых тел, жидкостей.

Колчедан – общее название для минералов, представляющих сернистые, мышьяковистые, реже селенистые и сурьмянистые соединения металлов из группы железа, кобальта, никеля, платины, частью олова и меди.

Константа диссоциации – вид константы равновесия, которая характеризует склонность объекта диссоциировать (распадаться) обратимым образом на ионы.

Крахмал – $(C_6H_{10}O_5)_n$ полисахариды амилозы и амилопектина, мономером которых является альфа-глюкоза. Крахмал, синтезируемый разными растениями в хлоропластах под действием света при фотосинтезе.

Ледяная уксусная кислота – «ледяной» называют уксусную кислоту, превращающуюся в лёд при температуре $\sim 16,6^\circ C$, что служит показателем её обезвоженности.

Лигнин – (от лат. lignum – дерево) – сложный (сетчатый) ароматический природный полимер, входящий в состав наземных растений, продукт биосинтеза, вещество, характеризующее одревесневших стенки растительных клеток.

Магнитный момент – векторная величина, характеризующая магнитные свойства вещества. Магнитным моментом обладают все элементарные частицы и образованные из них системы (атомные ядра, атомы, молекулы). Магнитный момент атомов, молекул и др. многоэлектронных систем складывается из орбитальных магнитных моментов электронов, спиновых магнитных моментов электронов и ядер и вращательного магнитного момента, обусловленного вращением молекулы как целого.

Медный купорос – (техн.) серно-медная соль $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — встречается в природе, как вторичное образование, в виде кристаллов и натечных масс, или в виде раствора, в так называемых цементных водах.

Межклеточное вещество – стенка клетки древесины имеет сетчатую структуру из взаимосвязанных длинноцепных молекул целлюлозы, наполненную другими углеводородами (*гемицеллюлозами*), а также *лигнином* и различными экстрактивными веществами. Цементирующим межклеточным веществом являются, в основном, *пектаты* кальция и магния, а в клеточных полостях, особенно в древесине лиственных пород, накапливаются

смолы, камеди, жиры, таннины, пигменты и минеральные вещества.

Момент импульса – (см. **орбитальный момент**).

Момент количества движения электрона– (см. **орбитальный момент**).

Мономерные звенья – В химии полисахаридов путем мономерного анализа устанавливают, из каких моносахаридов построен полисахарид. Для этого нужно расщепить его до моносахаридов, т.е. разорвать все гликозидные связи. Важнейшая реакция, с помощью которой такой результат может быть достигнут – это кислотный гидролиз гликозидных связей. Молекулы целлюлозы и крахмала состоят из звеньев глюкозы.

Олеум – представляет собой вязкую маслянистую бесцветную жидкость или легкоплавкие кристаллы. На воздухе «дымит», реагирует с водой с выделением очень большого количества тепла. Раствор SO_3 в 100%-й серной кислоте. Олеум содержит также пиросерные кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

Опалесценция – рассеяние света частицами коллоидной системы, находящимися друг от друга на расстоянии, большем длины волны, и имеющими размеры, меньшие длины волны падающего света. Опалесценция в виде светящегося конуса наблюдают на темном фоне при пропускании света через коллоидный раствор (эффект Тиндаля).

Орбитальный момент – момент импульса (кинетический момент, угловой момент, орбитальный момент, момент количества движения) характеризует количество вращательного движения. Величина, зависящая от того, сколько массы вращается, как она распределена относительно оси вращения, и с какой скоростью происходит вращение.

Пектаты – соли пектиновой кислоты. **Пектины** – собирательное название для группы полисахаридов, в которых элементарным звеном является галактуроновая кислота. Полигалактурониды имеют линейную углеродную цепь с α -1,4-связями между остатками D-галакто-пиранозилуроновой кислоты.

Период – горизонтальный ряд элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов. Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме элемента. Периоды могут состоять из 2 (первый), 8 (второй и третий), 18 (четвертый и пятый) или 32 (шестой) элементов, в зависимости от количества электронов на внешнем энергетическом уровне. Все периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом (s-элементом), а заканчиваются благородным газом (ns^2, np^6).

Пигменты – (от лат. pigmentum – краска), высокодисперсные порошкообразные красящие вещества, практически не растворимые в воде, органических растворителях и др. окрашиваемых средах. Различают природные минеральные пигменты (неорганические компоненты красок) и биологические пигменты (биохромы – природные красители в составе живых организмов).

Пирит – (греч. πυρίτης λίθος, буквально – камень, высекающий огонь) –

серный колчедан, железный колчедан – минерал, сульфид железа химического состава FeS_2 (46,6 % Fe, 53,4 % S). Нередки примеси Co, Ni, Cu, Au.

Полисахариды – углеводная часть составляет в древесине хвойных пород около 70%, а у лиственных пород до 80%. Это комплекс высокомолекулярных соединений — полисахаридов, которые называются **холоцеллюлозой**.

Потенциальная энергия – скалярная физическая величина, характеризующая способность некоего тела (или материальной точки) совершать работу за счет его нахождения в поле действия сил.

Скипидар – (масло терпентинное, терпентин) — жидкая смесь терпенов и терпеноидов, получаемых из смол хвойных деревьев.

Смолы – собирательное название аморфных веществ, относительно твёрдых при н. у. и размягчающихся или теряющих форму при нагревании. Среди них как сложные по химическому составу органические вещества, например, природные смолы — вещества, выделяемые растениями при нормальном физиологическом обмене (**скипидар**), так и синтетические, например фенол-формальдегидные.

Спектральные линии – узкие участки в оптических спектрах, каждый из которых можно охарактеризовать определённой длиной волны λ .

Спин – (от англ. spin — вертеть[-ся], вращение) — собственный момент импульса элементарных частиц, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого.

Степень окисления атомов в молекуле – количество отданных или принятых атомом электронов. Фактическая либо кажущаяся величина электростатического заряда атома в простом веществе, в молекуле химического соединения, в ионе. Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю.

Сульфатное производство целлюлозы – один из ведущих промышленных методов щелочной **делигнификации древесины** с целью получения целлюлозы. Основная стадия этого термохимического процесса, сульфатная варка, заключается в обработке древесной щепы водным раствором, содержащим гидроксид и сульфид натрия. Целлюлозу, производимую сульфатным методом, называют сульфатной целлюлозой.

Танины – группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество групп – OH. Танины обладают дубящими свойствами и характерным вяжущим вкусом.

Титриметрический анализ – (объёмный анализ) – метод количественного анализа, основанный на измерении объёма раствора с точно известной концентрацией реактива, требующегося для реакции с данным количеством определяемого вещества.

Толуол – метилбензол, бесцветная горючая жидкость, по запаху напоминающая бензол; $t_{\text{пл}} = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 110,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $0,8669\text{ г/см}^3$ ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Уксусная эссенция – торговое название 80 % -го водного раствора пищевой уксусной кислоты, получаемой в промышленности уксуснокислым

брожением спиртовых жидкостей.

Уксусно-этиловый эфир – этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) $\text{CH}_3\text{—(C=O)O—CH}_2\text{—CH}_3$ – бесцветная летучая жидкость с фруктовым запахом.

УФ – излучение – невидимое электромагнитное излучение с длиной волны менее 380 нм. Это излучение называют еще "черным светом", так как оно обладает способностью возбуждать флуоресценцию во многих материалах.

Формальный заряд иона – (расчетный). Количественный состав ионного соединения определяется электронейтральностью вещества. Так как любое химическое вещество электронейтрально, то в любой порции вещества суммарный заряд катионов равен суммарному заряду анионов. Формальный заряд ионов в молекулах Na^+Cl^- , $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$, даже в наиболее типичных ионных кристаллах, в действительности, оказывается больше реального эффективного заряда, который определяют методами рентгенографии, спектральными и др.

Хлороформ – (он же трихлорметан, метилтрихлорид, хладон 20) — органическое химическое соединение с формулой CHCl_3 . При нормальных условиях бесцветная летучая жидкость с эфирным запахом и сладким вкусом.

Целлюлоза – (фр. cellulose от лат. cellula — «клетка, клетушка») — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, белое твердое вещество, не растворимое в воде, молекула имеет линейное (полимерное) строение, структурная единица — остаток β-глюкозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$. Полисахарид, главная составная часть клеточных оболочек всех высших растений.

Эквимольное соотношение – ("экви" - равный) – означает равные количества вещества реагентов (т.е. в уравнении реакции перед формулами веществ будут стоять одинаковые коэффициенты).

Электрический момент диполя – (см. *Дипольный момент*).

Экстрактивные вещества – к экстрактивным веществам относятся вещества, извлекаемые из древесины нейтральными растворителями (водой или органическими растворителями). Они содержатся главным образом в полостях клеток и в межклеточных пространствах, а также могут пропитывать и клеточные стенки.

Электролит – вещество, расплав или раствор которого проводит электрический ток вследствие диссоциации на ионы, однако само вещество электрический ток не проводит. Примерами электролитов могут служить растворы кислот, солей и оснований.

Энзимы – ферменты, или энзимы (от лат. fermentum, греч. ζύμη, ἔνζυμον – закваска) – обычно белковые молекулы или молекулы РНК (рибозимы) или их комплексы, ускоряющие (катализирующие) химические реакции в живых системах.

Эффективный заряд иона – действительная величина заряда атомов и ионов, составляющих соединения.

Библиографический список

1. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – 30-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2003. – 728 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001.
4. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. Т.1, 2. – М.: Мир, 2004.
5. Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия. – Изд. 2-е, испр. – СПб.: Химия, 2007. – 623 с.
6. Неорганическая химия. Т.1, 2/ под ред. Ю.Д.Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 843 с.
7. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа под ред. П. К. Аганесяна. – Изд. 5-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1973. – 584 с.
8. Луканина Т. Л., Комиссаренков А. А., Буров А. В. Координационные соединения в комплексной химической переработке древесины: учебное пособие. -2-е изд., доп. и испр. - /СПбГТУРП. - СПб., 2010. – 118 с.
9. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
10. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Задачи по неорганической химии. – М.: Высшая школа, 2004. – 319 с.
11. Гольбрайх З. Е., Маслов Е. И. Сборник задач и упражнений по химии: учебное пособие для хим. – технол. спец. вузов. – Изд. 5-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2007. – 384 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Неорганические вещества					
Простые вещества	Металлы Na, K, Ca, Ba	Основные Na ₂ O, K ₂ O, CaO, BaO		Оксиды	
		Кислотные Cl ₂ O ₇ , N ₂ O ₅ , SO ₃ , P ₂ O ₅ , CO ₂			
		Амфотерные ZnO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃			
		Двойные Fe ₃ O ₄ , Pb ₃ O ₄			
	Неметаллы F ₂ , O ₂ , Cl ₂ , N ₂ , S, P, C	Несолеобразующие CO, N ₂ O, NO			
		Основания NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂			Гидроксиды
		Кислоты H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₂ CO ₃			
		Амфотерные гидроксиды Zn(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , FeO(OH)			
	Амфотерные металлы Fe, Al, Zn, Be				
Благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn			Соли		
	Средние K ₂ CO ₃ , CaSO ₄ , Mg(NO ₃) ₂				
	Кислые KHCO ₃ , Mg(HSO ₄) ₂ , CaHPO ₄				
	Основные (CuOH) ₂ CO ₃ , (FeOH) ₂ SO ₄ , (CaOH) ₃ PO ₄				
		Двойные CaMg(CO ₃) ₂ , KAl(SO ₄) ₂			
Бескислородные кислоты HF, HCl, HBr, HI, H ₂ S, HCN		Бинарные соединения			
Бескислородные соли KBr, NaI, (NH ₄) ₂ S, Ba(HS) ₂					
Прочие H ₂ O ₂ , CaC ₂ , PCl ₅ , NaNH, SO ₂ Cl ₂					
Сложные вещества					

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролит	Константа диссоциации	Название аниона/катиона
	K ₁ / K ₂ / K ₃	
А• Кислоты		
Азотистая HNO ₂	5,1·10 ⁻⁴	Нитрит
Азотная HNO ₃	10°	Нитрат
Алюминиевая (мета) HAlO ₂	4,0 · 10 ⁻¹³	Метаалюминат
Борная (мета) HBO ₂	7,5 · 10 ⁻¹⁰	Метаборат
Борная (орто) H ₃ BO ₃	5,8 · 10 ⁻¹⁰	Ортоборат
Борная (тетра) H ₂ B ₄ O ₇	1,8 · 10 ⁻⁴	Гидротетраборат
	2 · 10 ⁻⁸	Тетраборат
Бромноватистая HBrO	2,5 · 10 ⁻⁹	Гипобромит
Бромоводородная HBr	~10 ⁹	Бромид
Бромная HBrO ₄	~10 ⁸	Пербромат
Бромноватая HBrO ₃	2,0 · 10 ⁻¹	Бромат
Вольфрамовая H ₂ WO ₄	6,3 · 10 ⁻⁵	Гидровольфрамат
	-	Вольфрамат
Винная H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	9,1 · 10 ⁻⁴	Гидротартрат
	4,3 · 10 ⁻⁵	Тартрат
Иодноватая HIO ₃	1,6 · 10 ⁻¹	Иодат
Иодная H ₅ IO ₆	2,5 · 10 ⁻²	Тетрагидропериодат
	4,3 · 10 ⁻⁹	Тригидропериодат
	1,0 · 10 ⁻¹⁵	Дигидропериодат
Иодноватистая HIO	2,3 · 10 ⁻¹¹	Гипоидид
Иодоводородная HI	~10 ¹¹	Иодид
Кремниевая (мета) H ₂ SiO ₃	2,2 · 10 ⁻¹⁰	Гидрометасиликат
	1,6 · 10 ⁻¹²	Метасиликат
Кремниевая (орто) H ₄ SiO ₄	2,0 · 10 ⁻¹⁰	Тригидроортосиликат
	2,0 · 10 ⁻¹²	Дигидроортосиликат
	1,0 · 10 ⁻¹²	Гидроортосиликат
Марганцовая HMnO ₄	2,0 · 10 ²	Перманганат
Марганцовистая H ₂ MnO ₄	~10 ⁻¹	Гидроманганат
	7,1 · 10 ⁻¹¹	Манганат

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 2

Электролит	Константа диссоциации	Название аниона/катиона
	K ₁ / K ₂ / K ₃	
А• Кислоты		
Муравьиная HCOOH	1,8 · 10 ⁻⁴	Формиат
Мышьяковая (орто) H ₃ AsO ₄	6,0 · 10 ⁻³	Дигидроортоарсенат
	1 · 10 ⁻⁷	Гидроортоарсенат
	3,0 · 10 ⁻¹²	Ортоарсенат
Мышьяковистая (мета) HAsO ₂	6,0 · 10 ⁻¹⁰	Метаарсенит
Мышьяковистая H ₃ AsO ₃	5,1 · 10 ⁻¹⁰	Дигидроортоарсенит
	3,0 · 10 ⁻¹⁴	Гидроортоарсенит
Пероксид водорода H ₂ O ₂	2,0 · 10 ⁻¹²	–
Рениевая HReO ₄	17,8	Перренат
Роданистоводородная HSNC	~10	Роданид
Селенистая H ₂ SeO ₃	2,4 · 10 ⁻³	Гидроселенит
	4,8 · 10 ⁻⁹	Селенит
Селеновая H ₂ SeO ₄	1 · 10 ⁻³	Гидроселенат
	1,3 · 10 ⁻²	Селенат
Серная H ₂ SO ₄	1,0 · 10 ³	Гидросульфат
	1,2 · 10 ⁻²	Сульфат
Сернистая H ₂ SO ₃	1,7 · 10 ⁻²	Гидросульфит
	6,2 · 10 ⁻⁸	Сульфит
Сероводород H ₂ S	1 · 10 ⁻⁷	Гидросульфид
	1 · 10 ⁻¹⁴	Сульфид
Тиосерная H ₂ S ₂ O ₃	2,5 · 10 ⁻¹	Гидротиосульфат
	1,9 · 10 ⁻²	Тиосульфат
Тионовая (ди) H ₂ S ₂ O ₆	6,3 · 10 ⁻¹	Гидродитионат
	4,0 · 10 ⁻⁴	Дитионат
Тиоциановая HCNS	1,4 · 10 ⁻¹	Тиоцианат
Угольная H ₂ CO ₃	4,5 · 10 ⁻⁷	Гидрокарбонат
	4,8 · 10 ⁻¹¹	Карбонат
Уксусная CH ₃ COOH	1,8 · 10 ⁻⁵	Оксалат
Фосфористая H ₂ (H)PO ₃	1,6 · 10 ⁻²	Гидроортофосфит
H(H)PO ₃ ⁻	2,0 · 10 ⁻⁷	Ортофосфит

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 2

Электролит	Константа диссоциации	Название аниона/катиона
	K ₁ / K ₂ / K ₃	
А• Кислоты		
Фосфорная (гипо) (дифосфорноватая) H ₄ P ₂ O ₆	6,3 · 10 ⁻³	Тригидрогипофосфат
	1,5 · 10 ⁻³	Дигидрогипофосфат
	5,4 · 10 ⁻⁸	Гидрогипофосфат
	9,3 · 10 ⁻¹¹	Гипофосфат
Фосфорная (ди) H ₄ P ₂ O ₇	~10 ⁻¹	Тригидродифосфат
	~10 ⁻²	Дигидродифосфат
	~10 ⁻⁹	Гидродифосфат
Фосфорная (орто) H ₃ PO ₄	7,6 · 10 ⁻³	Дигидроортофосфат
	6,2 · 10 ⁻⁸	Гидроортофосфат
	4,2 · 10 ⁻¹³	Ортофосфат
Фосфорная (три) H ₅ P ₃ O ₁₀	1,3 · 10 ⁻¹	Тетрагидротрифосфат
	8,1 · 10 ⁻⁵	Тригидротрифосфат
	1,1 · 10 ⁻⁷	Дигидротрифосфат
	1,2 · 10 ⁻¹⁰	Гидротрифосфат
Фосфорноватистая H(H ₂)PO ₂	7,9 · 10 ⁻²	Гипофосфит
Фтороводородная HF	6,6 · 10 ⁻⁴	Фторид
Хлористая HClO ₂	1,1 · 10 ⁻²	Хлорит
Хлорная HClO ₄	~10 ⁸	Перхлорат
Хлорноватая HClO ₃	~10 ³	Хлорат
Хлорноватистая HClO	5 · 10 ⁻⁸	Гипохлорит
Хлороводородная HCl	10 ⁷	Хлорид
Хромовая H ₂ CrO ₄	1,1 · 10 ⁻¹	Гидрохромат
	3,2 · 10 ⁻⁷	Хромат
Хромовая (ди) H ₂ Cr ₂ O ₇	—	Гидродихромат
	2,3 · 10 ⁻²	Дихромат
Хлорсульфоновая HSO ₃ Cl	2,7 · 10 ¹⁰	Хлорсульфонат
Цианистоводородная HCN	5,6 · 10 ⁻¹⁰	Цианид
Щавелевая H ₂ C ₂ O ₄	5,6 · 10 ⁻²	Гидрооксалат
	5,4 · 10 ⁻⁵	Оксалат

ОКОНЧАНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 2

Электролит	Константа диссоциации ²⁷	Название ²⁸ аниона/катиона
	K ₁ / K ₂ / K ₃ ...	
Б•Основания		
Аммиак NH ₃ + H ₂ O	1,76 · 10 ⁻⁵	Аммония
Гидразин N ₂ H ₄ + H ₂ O	9,8 · 10 ⁻⁷	Гидразин
Гидроксид алюминия Al(OH) ₃	8,3 · 10 ⁻⁹	Дигидроксоалюминия...
	2,1 · 10 ⁻⁹	Гидроксоалюминия...
	1,38 · 10 ⁻⁹	Алюминия.....
Гидроксид бария Ba(OH) ₂	2,3 · 10 ⁻¹	Гидроксобария...
Гидроксид железа Fe(OH) ₂	1,2 · 10 ⁻²	Гидроксожелеза...
	1,3 · 10 ⁻⁴	Железа (II)... .
Гидроксид железа Fe(OH) ₃	4,8 · 10 ⁻¹¹	Дигидроксожелеза
	1,3 · 10 ⁻¹¹	Гидроксожелеза
	1,3 · 10 ⁻¹²	Железа (III)....
Гидроксид кальция Ca(OH) ₂	4,0 · 10 ⁻²	Кальция ...
Гидроксид лития LiOH	6,8 · 10 ⁻¹	Лития....
Гидроксид магния Mg(OH) ₂	2,5 · 10 ⁻³	Магния
Гидроксид меди Cu(OH) ₂	3,4 · 10 ⁻⁷	Меди
Гидроксид никеля Ni(OH) ₂	3,4 · 10 ⁻⁵	Никеля
Гидроксид натрия NaOH	5,9	Натрия
Гидроксид свинца Pb(OH) ₂	9,6 · 10 ⁻⁴	Гидроксосвинца...
	3,0 · 10 ⁻⁸	Свинца (II)....
Гидроксид серебра AgOH	5,0 · 10 ⁻³	Серебра
Гидроксид хрома Cr(OH) ₃	1,0 · 10 ⁻¹⁰	Хрома (III).....
Гидроксид цинка Zn(OH) ₂	8,3 · 10 ⁻⁵	Гидроксоцинка
	1,5 · 10 ⁻⁷	Цинка
Гидроксиламин NH ₂ OH+H ₂ O	9,6 · 10 ⁻⁹	Гидроксиламин

²⁷ Для некоторых многокислотных слабых оснований приведены данные по конечной ступени диссоциации.

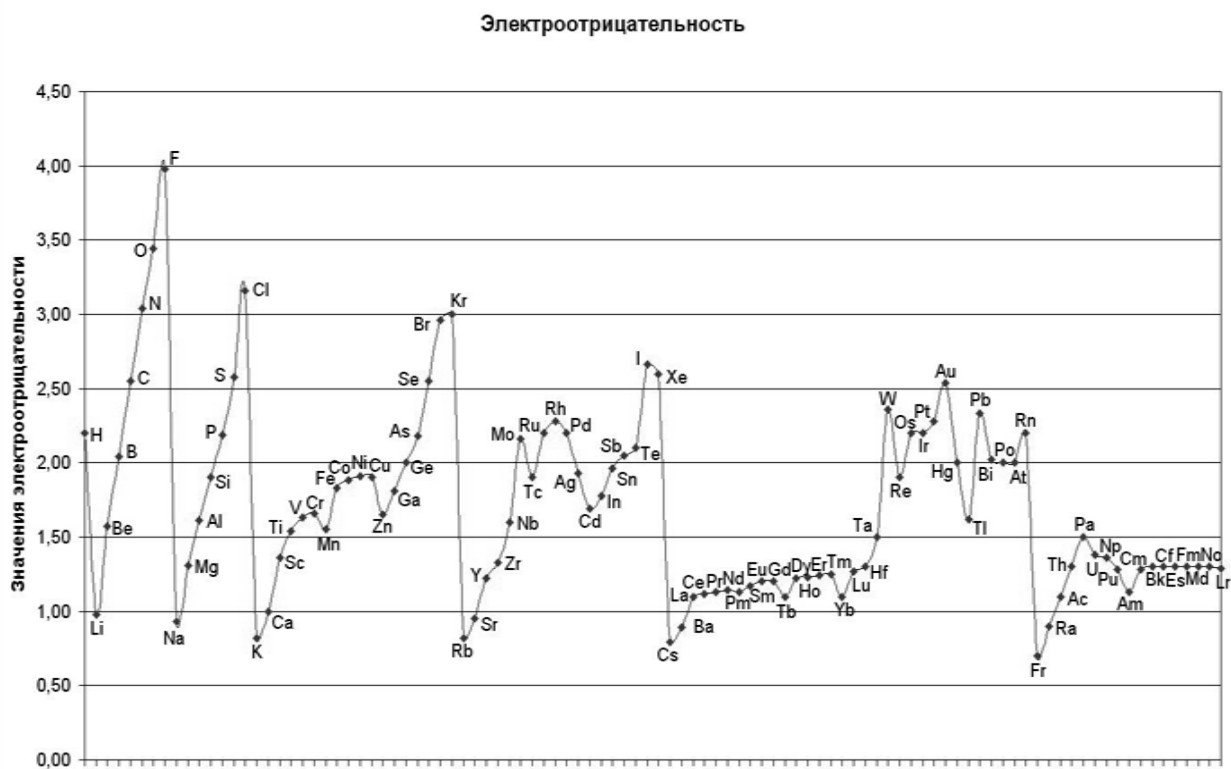
²⁸ Точки в названиях катионов обозначают пропущенное название аниона в составе их соли (на-пример, лития нитрат, аммония хлорид, гидроксиламин солянокислый или гидразин сульфат).

ТРАДИЦИОННЫЕ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ НАЗВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ

	Традиционные названия	Формула	Систематические названия
1	Азотистая	HNO_2	Диоксонитрат водорода
2	Алюминиевая (мета)	HAIO_2	Диоксоалюминат водорода
3	Борная (мета)	HBO_2	Диоксоборат (III) водорода
4	Борная (орто)	H_3BO_3	Триоксоборат (III) водорода
5	Борная (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Гептаоксотетраборат (III) водорода
6	Бромноватистая	HBrO	Оксобромат (I) водорода
7	Иодноватая	HIO_3	Триоксохлорат водорода
8	Иодноватистая	HIO	Оксоиодат водорода
9	Кремниевая (мета)	H_2SiO_3	Триоксосиликат водорода
10	Кремниевая (орто)	H_4SiO_4	Тетраоксосиликат водорода
11	Муравьиная	HCOOH	Метановая
12	Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	Тетраоксоарсенат (V) водорода
13	Мышьяковистая (орто)	H_3AsO_3	Триоксоарсенит (III) водорода
14	Пероксид водорода	H_2O_2	Пероксид водорода
15	Пероксодисерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$	Пероксогексаоксодисульфат (VI) водорода
16	Селеновая	H_2SeO_4	Тетраоксоселенат (VI) водорода
17	Серная	H_2SO_4	Тетраоксосульфат (VI) водорода
18	Сернистая	H_2SO_3	Тетраоксосульфит (IV) водорода
19	Сероводородная	H_2S	Сульфид водорода
20	Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Триоксодисульфат(II) водорода
21	Тиоциановая	HCNS	Тиоцианид водорода
22	Фтороводородная	HF	Фторид водорода
23	Хлорная	HClO_4	Тетраоксохлорат (VII) водорода
24	Циановодородная	HCN	Цианид водорода

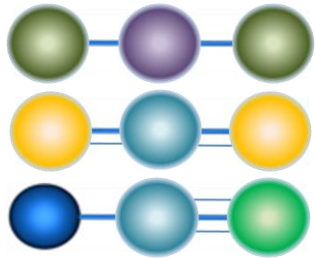
ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ



Группа \ Период	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	B	B	B
1													H 2,1				
2	Li 1,0		Be 1,5		B 2,0		C 2,5		N 3,0		O 3,5		F 4,0				
3	Na 0,9		Mg 1,2		Al 1,5		Si 1,8		P 2,1		S 2,5		Cl 3,0				
4	K 0,8	Cu 1,9	Ca 1,0	Zn 1,6	Ga 1,6	Sc 1,3	Ge 1,8	Ti 1,5	As 2,0	V 1,6	Se 2,4	Cr 1,6	Br 2,8	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9
5	Rb 0,8	Ag 1,9	Sr 1,0	Cd 1,7	In 1,7	Y 1,2	Sn 1,8	Zr 1,4	Sb 1,9	Nb 1,6	Te 2,1	Mo 1,8	I 2,5	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2
6	Cs 0,7	Au 2,4	Ba 0,9	Hg 1,9	Tl 1,8	La-Lu 1,0-1,2	Pb 1,9	Hf 1,3	Bi 1,9	Ta 1,5	Po 2,0	W 1,7	At 2,2	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2
7	Fr 0,7		Ra 0,9														

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ ЛАЙНУСА ПОЛИНГА

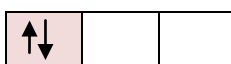
Тип гибридизации (или участия электронных пар)	Пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой подвергается гибридизации	Расположение атомов в молекуле	Примеры соединений
sp	Линейная		BeCl_2 CO_2 HCN

sp – линейная

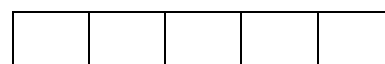
s



p



d



σ

σ

sp – линейная

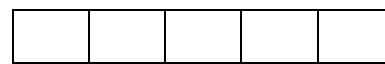
s



p



d

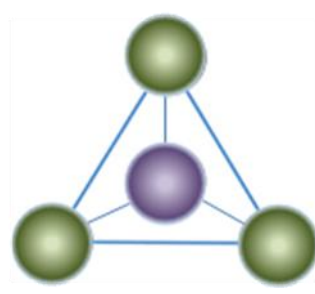


σ

σ

π

π

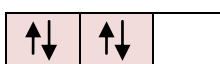
sp^2 $sd^2 p^2 d$ spd	Тригональная (плоский треугольник) Неправильный треугольник		BF_3 , AlCl_3 , NO_3^- , $[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{CdCl}_3]^-$
---------------------------------	--	--	--

sp^2 – пл. треугольник

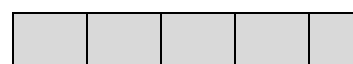
s



p



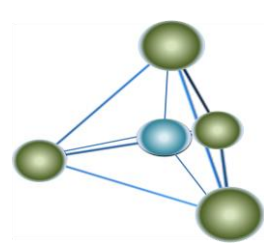
d



σ

σ

σ

sp^3 pd^3	Тетраэдрическая		CH_4 , CCl_4 , XeO_4 , $[\text{HgI}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$
------------------	-----------------	--	---

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 5

sp^3 – тетраэдр

s



p



d

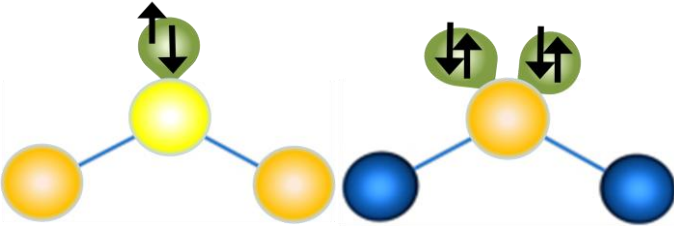


σ

σ

σ

σ

$sp^3(\rightarrow p^2)$ $sp^3d(\rightarrow p^2)$	Угловая		$\underline{\text{SO}}_2$ $\text{H}_2\underline{\text{O}}$
---	---------	--	---

$sp^3d(\rightarrow p^2)$

s



p



d



σ

σ

π

π

$sp^3(\rightarrow p^2)$

s



p

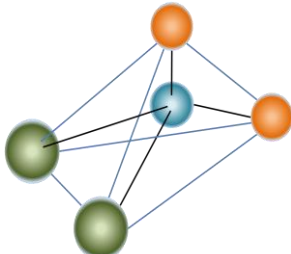


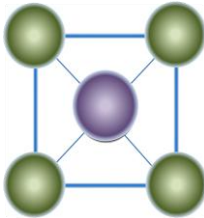
d



σ

σ

sp^3d^2 $(\rightarrow sp^3)$ p^3d, pd^3	Неправильный тетраэдр (искаженный тетраэдр)		SO_2Cl_2 , CCl_2F_2
---	---	--	--

$d sp^2$ $p^2 d^2$	Тетрагональная (плоский квадрат)		$[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, XeF_4 .
-----------------------	-------------------------------------	--	--

$d sp^2$



σ

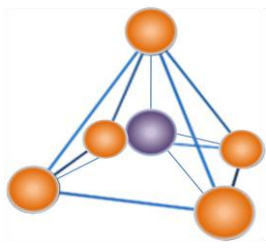
σ

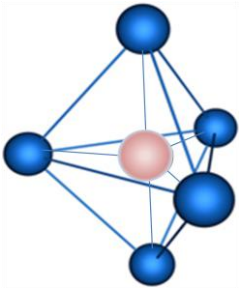
σ

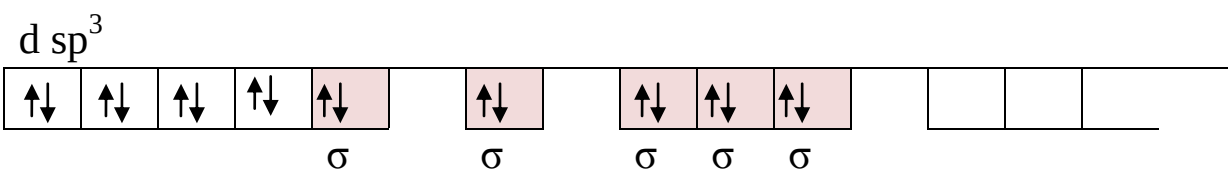
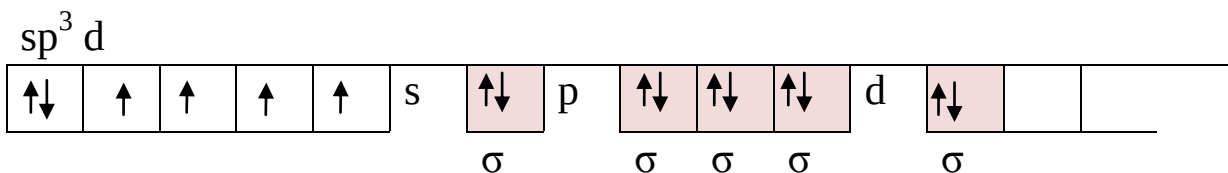
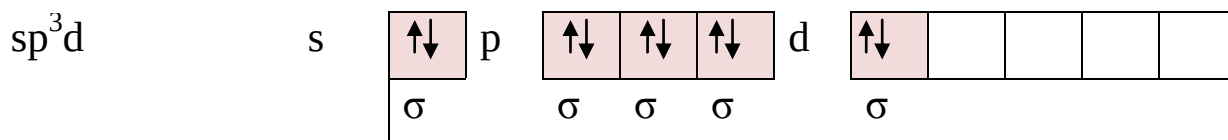
σ

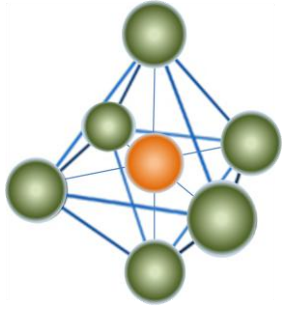
d

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 5

sp^3d $(sp^3d_{x^2-y^2})$ $sp^2d^2, sd^4,$ pd^4, p^3d^2	Пирамидальная (квадратная пирамида)		$Sb(C_6H_5)_5,$ $Ni(PR_3)_2Br_3,$ $BrCl_5.$
--	--	--	---

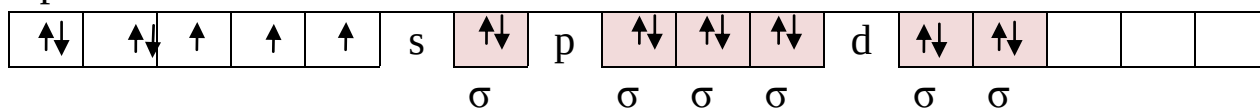
sp^3d d^3sp	Тригонально– бипирамидальная		$PF_5, PCl_5,$ $SbCl_5,$ $[Fe(CO)_5].$
--------------------	---------------------------------	--	--



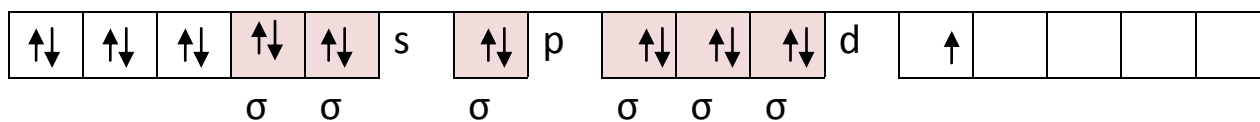
sp^3d^2	Октаэдрическая		$SF_6, PF_6^-,$ $SiF_6^{2-},$ $XeO_6^{4-},$ $[MnCl_6]^{3-},$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$
-----------	----------------	--	--

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 5

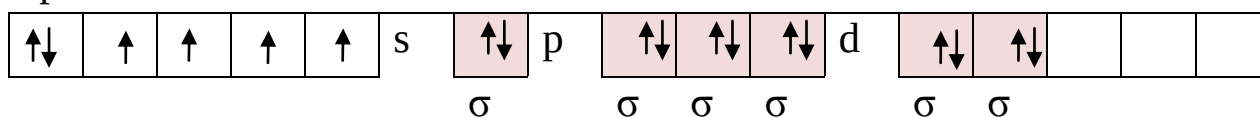
$sp^3 d^2$



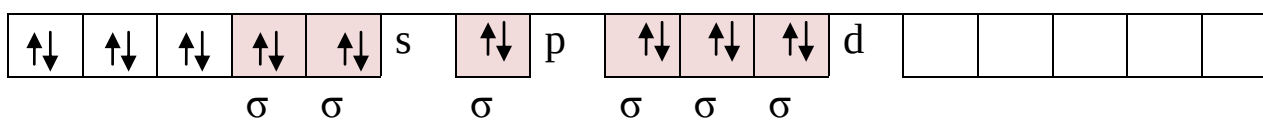
d^2sp^3

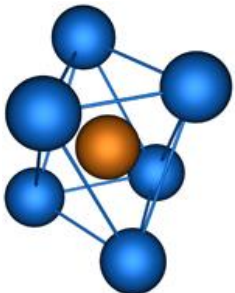
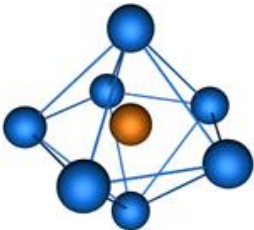


$sp^3 d^2$

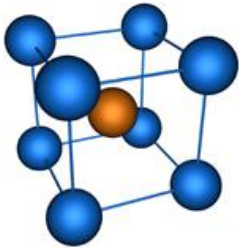
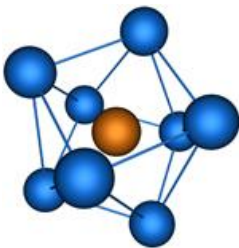
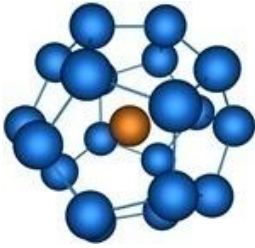


d^2sp^3



$p^2 d^3$	Тригонально– антипризматическая		
$sp^3 d^3$	Пентагонально– бипирамидальная		XeF_6 , IF_7 , ZrF_7^{3-} , UF_7^{3-} .

ОКОНЧАНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 5

sp^3d^4	Кубическая		PbF_4^{8-}
sp^3d^4	Тетрагонально– антипризматическая		TaF_8^{3-} , $Cs_4[U(NCS)_8]$
sp^3d^4	Додекаэдрическая		Водоросль воль- вокс, вирус полио- миелита ²⁹ , FeS

²⁹ **Водоросль вольвокс** — один из простейших многоклеточных организмов — представляет собой сферическую оболочку, сложенную в основном семиугольными, шестиугольными и пятиугольными клетками (то есть клетками, имеющими семь, шесть или пять соседних; в каждой «вершине» сходятся три клетки). **Вирус полиомиелита** имеет форму додекаэдра. Он может жить и размножаться только в клетках человека и приматов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ СОЕДИНЕНИЙ (ПРИ 25 °С)

СОЛЬ	ПР	СОЛЬ	ПР	СОЛЬ	ПР
Ag ₂ C ₂ O ₄	3,5·10 ⁻¹¹	Ba(IO ₃) ₂	1,5·10 ⁻⁹	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻³
Ag ₂ CO ₃	1,4·10 ⁻¹²	Ba(OH) ₂	5,0·10 ⁻³	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6,8·10 ⁻¹¹
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1,0·10 ⁻¹⁰	Ba(BrO ₃) ₂	5,5·10 ⁻⁶	CaCO ₃	3,8·10 ⁻⁹
Ag ₂ CrO ₄	1,1·10 ⁻¹²	Ba ₂ P ₂ O ₇	3,0·10 ⁻¹¹	CaSO ₃	1,3·10 ⁻⁸
Ag ₂ S	6,3·10 ⁻⁵⁰	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	7,8·10 ⁻⁵¹	CdC ₂ O ₄	1,5·10 ⁻⁸
Ag ₂ SO ₃	1,5·10 ⁻¹⁴	Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0·10 ⁻³⁹	CdSeO ₃	1,3·10 ⁻⁹
Ag ₂ SO ₄	1,6·10 ⁻⁵	BaC ₂ O ₄	1,1·10 ⁻⁷	CdCO ₃	5,2·10 ⁻¹²
Ag ₃ AsO ₄	1,1·10 ⁻²²	BaCO ₃	4,0·10 ⁻¹⁰	Cd(OH) ₂	2,2·10 ⁻¹⁴
Ag ₃ PO ₄	1,3·10 ⁻²⁰	BaCrO ₄	1,2·10 ⁻¹⁰	CoS α	4,0·10 ⁻²¹
AgBr	5,3·10 ⁻¹³	BaS ₂ O ₃	1,6·10 ⁻⁵	CoS β	2,0·10 ⁻²⁵
AgCH ₃ COO	4,0·10 ⁻³	BaSO ₃	8,0·10 ⁻⁷	Co ₃ (AsO ₄) ₂	7,6·10 ⁻²⁹
AgCl	1,8·10 ⁻¹⁰	Be(OH) ₂	6,3·10 ⁻²²	Co(OH) ₃	4,0·10 ⁻⁴⁵
AgClO ₂	2,0·10 ⁻⁴	BeCO ₃	1,0·10 ⁻³	CoCO ₃	1,4·10 ⁻¹³
AgClO ₃	5,0·10 ⁻²	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃	4,0·10 ⁻³⁶	Co(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁶
AgCN	1,4·10 ⁻¹⁶	Bi ₂ S ₃	1,0·10 ⁻⁹⁷	CoC ₂ O ₄	6,3·10 ⁻⁸
AgI	8,3·10 ⁻¹⁷	BiAsO ₄	2,8·10 ⁻¹⁰	CrPO ₄	1,0·10 ⁻¹⁷
AgIO ₃	3,0·10 ⁻⁸	BiI ₃	8,1·10 ⁻¹⁹	Cr(OH) ₂	1,0·10 ⁻¹⁷
AgNO ₃	1,6·10 ⁻⁴	BiOCl	7,0·10 ⁻⁹	CrAsO ₄	7,8·10 ⁻²¹
AgSCN	1,1·10 ⁻¹²	BiPO ₄	1,3·10 ⁻²³	Cr(OH) ₃	6,3·10 ⁻³¹
AgBrO ₃	5,8·10 ⁻⁵	CaC ₂ O ₄	2,3·10 ⁻⁹	Cu(IO ₃) ₂	7,4·10 ⁻⁸
Al(OH) ₃	3,7·10 ⁻¹⁵	CaCrO ₄	7,1·10 ⁻⁴	Cu(OH) ₂	2,2·10 ⁻²⁰
AlAsO ₄	1,6·10 ⁻¹⁶	CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	7,6·10 ⁻³⁶
AlPO ₄	5,7·10 ⁻¹⁹	CaHPO ₄	2,7·10 ⁻⁷	CuBr	5,2·10 ⁻⁹
Ba(NO ₃) ₂	4,5·10 ⁻³	CaSO ₄	9,1·10 ⁻⁶	CuCl	1,2·10 ⁻⁶
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	Ca(IO ₃) ₂	7,0·10 ⁻⁷	CuCrO ₄	3,6·10 ⁻⁶
BaMnO ₄	2,5·10 ⁻¹⁰	Ca(OH) ₂	6,3·10 ⁻⁶	CuI	1,1·10 ⁻¹²
BaF ₂	1,1·10 ⁻⁶	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0·10 ⁻²⁹	CuS	6,3·10 ⁻³⁶

ОКОНЧАНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 6

СОЛЬ	ПР	СОЛЬ	ПР	СОЛЬ	ПР
CuSe	$1,0 \cdot 10^{-49}$	MgSO ₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	$4,1 \cdot 10^{-36}$
Fe(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-16}$	Mn ₃ (AsO ₄) ₂	$1,9 \cdot 10^{-29}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	MnNH ₄ PO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Mn(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-36}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
FeS ₂	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Mn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-56}$	Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$
FeAsO ₄	$5,8 \cdot 10^{-21}$	Na[Sb(OH) ₆]	$4,0 \cdot 10^{-8}$	Sn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$
FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	NaIO ₄	$3,0 \cdot 10^{-3}$	SnI ₂	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Hg ₂ Br ₂	$5,8 \cdot 10^{-23}$	Ni(CN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-23}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Ni(IO ₃) ₂	$1,4 \cdot 10^{-8}$	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	Ni ₃ (AsO ₄) ₂	$3,1 \cdot 10^{-26}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	$2,2 \cdot 10^{-11}$	NiC ₂ O ₄	$4,0 \cdot 10^{-10}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	$4,3 \cdot 10^{-10}$	NiS β	$1,0 \cdot 10^{-24}$	Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$
KClO ₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$	NiS α	$3,2 \cdot 10^{-11}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
KIO ₄	$8,3 \cdot 10^{-4}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$	Sr(IO ₃) ₂	$3,3 \cdot 10^{-7}$
Li ₂ CO ₃	$1,9 \cdot 10^{-3}$	Pb(BrO ₃) ₂	$8,0 \cdot 10^{-6}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	Pb(IO ₃) ₂	$2,6 \cdot 10^{-13}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$
LiF	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Pb(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	SrSeO ₃	$4,4 \cdot 10^{-6}$
LiOH	$4,0 \cdot 10^{-2}$	Pb(SCN) ₂	$2,0 \cdot 10^{-5}$	ZnS β	$2,5 \cdot 10^{-22}$
Mg(IO ₃) ₂	$3,0 \cdot 10^{-3}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	ZnS α	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Mg(OH) ₂	$6,8 \cdot 10^{-12}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	$2,1 \cdot 10^{-20}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	Zn(CN) ₂	$2,6 \cdot 10^{-13}$
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	Zn(IO ₃) ₂	$2,0 \cdot 10^{-8}$
MgC ₂ O ₄	$8,5 \cdot 10^{-5}$	PbS ₂ O ₃	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-27}$
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	PbSe	$1,0 \cdot 10^{-38}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$
MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	PbSeO ₄	$1,4 \cdot 10^{-7}$	ZnC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Оглавление

Введение	3
1. Неорганические соединения в составе древесного комплекса ..	4
1.1. Классификация неорганических соединений	6
1.2. Номенклатура неорганических соединений	8
1.3. Графические формулы	9
Задания к разделу 1	11
2. Закон эквивалентов в химической технологии	14
2.1. Основные понятия химии	15
2.2. Расчет эквивалентной массы различных соединений	19
Задания к разделу 2	21
3. Способы выражения концентраций растворов	25
Задания к разделу 3	30
4. Основы теории строения вещества	48
4.1. Строение вещества в комплексной химической переработке древесины	48
4.2. Строение атомов. Периодическая система элементов	49
Задания к разделу 4	56
5. Химическая связь	59
5.1. Основы метода молекулярных орбиталей (ММО)	62
5.2. Метод валентных связей (МВО)	66
Задания к разделу 5	68
6. Растворы	77
6.1. Роль процессов растворения при химической переработке древесины	77
6.2. Процессы растворения	77
6.3. Сильные электролиты	83
Задания к подразделу 6.3	88
6.4. Слабые электролиты	90
Задания к подразделу 6.4	93
6.5. Ионное произведение воды	96
Задания к подразделу 6.5	98
6.6. Произведение растворимости и его роль в процессе водоподготовки	101
Задания к подразделу 6.6	106
6.7. Гидролиз	109

6.7.1. Равновесие в растворах солей, образованных катионами сильного основания и анионами слабой кислоты	110
6.7.2. Равновесие в водных растворах солей, образованных катионами слабого основания и анионами сильной кислоты	114
6.7.3. Равновесие в водных растворах солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот	117
6.7.4. Взаимодействие растворов двух солей, взаимно усиливающих гидролиз друг друга	118
6.7.5. Буферные системы	119
Задания к подразделу 6.7.....	120
Варианты заданий к разделам 1–5	125
Варианты заданий к разделу 6	126
Алфавитный указатель.....	127
Список терминов	128
Библиографический список.....	134
<i>П Р И Л О Ж Е Н И Я.....</i>	<i>135</i>
<i>Приложение 1. Классификация неорганических веществ</i>	<i>135</i>
<i>Приложение 2. Константы диссоциации некоторых электролитов</i>	<i>136</i>
<i>Приложение 3. Традиционные и систематические названия некоторых кислот</i>	<i>140</i>
<i>Приложение 4. Относительные электроотрицательности некоторых элементов</i>	<i>141</i>
<i>Приложение 5. Типы гибридизации Лайнуса Полинга</i>	<i>142</i>
<i>Приложение 6. Произведение растворимости малорастворимых в воде соединений (при 25 °С)</i>	<i>147</i>