

Министерство образования Российской Федерации

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров.

---

Т. Л. Луканина  
Т. Т. Овчинникова  
В. Я. Сигаев

## ОБЩАЯ ХИМИЯ

### Часть I

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург  
2004

## Введение

Изучение курса общей и неорганической химии 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: «Классы неорганических соединений», «Закон эквивалентов», «Способы выражения концентраций растворов», «Строение атомов. Химическая связь», «Растворы электролитов». Каждая тема может содержать один или несколько разделов и сопровождается краткими теоретическими пояснениями к выполнению заданий со ссылками на литературные источники.

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

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. Если задание не зачтено, необходимо отдельно выполнить работу над ошибками и там внести исправления. Откорректированное задание вновь представляется на проверку.

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

## 1. Классы неорганических соединений

Реакции взаимодействия между кислотой и основанием называются реакциями нейтрализации, в результате которых происходит образование соли и воды. 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 атомы водорода. *Основные соли* образуются при недостатке кислоты и содержат незамещенные гидроксильные группы.

Существуют два вида номенклатуры, традиционная для обычных распространенных кислот, таких как: серная, соляная, азотная и систематическая для менее распространенных, содержащих кислотообразующие элементы с переменной степенью окисления, например, тетраоксохлорат (VII) водорода или хлорная, гептаоксодисульфат (VI) водорода или дисерная и т.п. (см. Приложение 1).

В названиях оснований преимущество отдается чаще всего систематическим названиям (гидроксид железа (II), гидроксид натрия и т. д.).

В названиях оксидов систематические названия применяются, чаще, для обозначения димеров, таких как  $P_4O_{10}$  – декаоксидтетрафосфора, традиционные для обозначения распространенных оксидов  $P_2O_5$  – оксид фосфора (V).

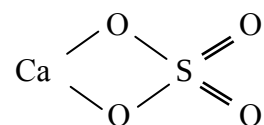
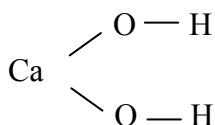
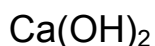
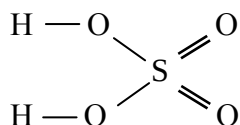
Для обозначения солей традиционных кислот используются традиционные названия, для малораспространенных – систематические (гидрокарбонат калия –  $KHCO_3$ , пероксодисульфат (VI) калия –  $K_2S_2O_6(O_2)$ , соответственно, и т. д.). Более детально номенклатура химических соединений рассмотрена в учебнике под редакцией Степина Б.Д. и Цветкова А.А. [1].

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 и 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.**



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

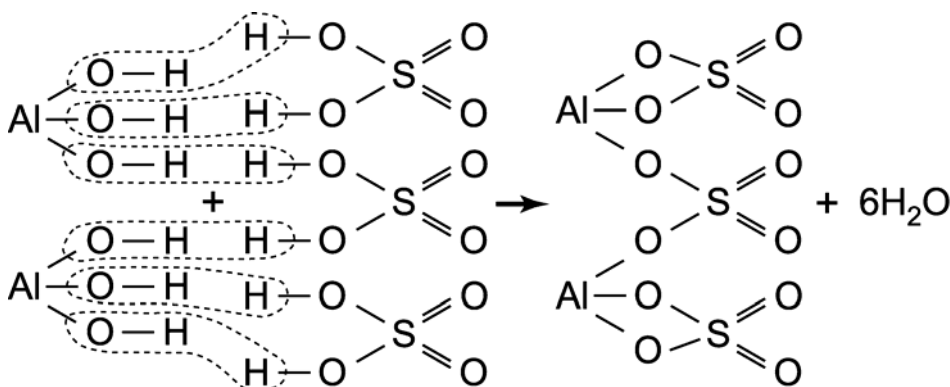
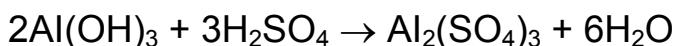
1. Составляется уравнение химической реакции, и расставляются коэффициенты.

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

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

Оставшиеся после удаления воды связи соединяются с образованием соли.

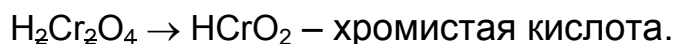
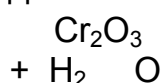
**ПРИМЕР.**



Аналогичным образом можно построить любые основные и кислые соли.

Соли можно получить как при реакции нейтрализации, так и при взаимодействии кислотных и основных оксидов. Каждому основному оксиду соответствует основание. Каждому кислотному оксиду соответствует кислота. Амфотерному оксиду соответствуют и кислота, и 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.**



Причем, сокращать индексы допускается только в неорганиче-

ских 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.**

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, то есть  $6x = 2y$ . 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  $\text{CrO}_3$ .

## **ЗАДАНИЯ РАЗДЕЛУ 1**

**Составить реакции всех возможных солей. Полученные соли назвать. 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. Ортокремниевая 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 (II).
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 (II).
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

Закон эквивалентов формулируется следующим образом.

**Все вещества вступают в химические реакции в строго эквивалентном соотношении.**

*Закон эквивалентов* необходим для того, чтобы определить массу или количество вещества любого из компонентов химической реакции, зная массу или количество вещества любого другого.

С этой целью вводится понятие **эквивалента вещества** [2], которым называют реальную или условную частицу, которая может присоединять или замещать 1 моль или 1 массовую часть водорода.

Это означает, что, меняя количественное соотношение между веществами, то есть 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) 1 моль  $\text{Ca(OH)}_2 + 1$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$  моль  $\text{CaSO}_4 + 2$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2) 2 моль  $\text{Ca(OH)}_2 + 1$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$  моль  $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4 + 2$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3) 1 моль  $\text{Ca(OH)}_2 + 2$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$  моль  $\text{Ca(HSO}_4)_2 + 2$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

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

**Количество эквивалентов вещества (z)** можно выразить, по аналогии с **количеством вещества (v, моль)**, в моль-эквивалентах или просто в эквивалентах (**экв**).

Так, если  $v = m / M$  (моль),  
где  $M$  – масса 1 моль вещества (молярная масса), измеряемая в г/моль, то

$z = m / \Theta$  (экв),  
где  $\Theta$  – **масса 1 моль-эквивалента вещества (эквивалентная масса)**, измеряемая, соответственно, в **г/моль-экв** или просто в **г/экв**. Количество эквивалентов веществ для каждой приведенной реакции равны.

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

для 1 реакции  $m_1 / m_2 = M_1 / M_2$ ,  $m_1 / m_3 = M_1 / M_3$ ,  $m_1 / m_6 = M_1 / 2M_6$ ,  
для 2 реакции  $m_1 / m_2 = 2M_1 / M_2$ ,  $m_1 / m_4 = 2M_1 / M_4$ ,  $m_1 / m_6 = 2M_1 / 2M_6$ ,  
для 3 реакции  $m_1 / m_2 = M_1 / 2M_2$ ,  $m_1 / m_5 = M_1 / M_5$ ,  $m_1 / m_6 = M_1 / 2M_6$ .

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  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5, \Theta_6$ , г/экв**, соответственно, то необходимость в расстановке коэффициентов отпадает. Требуется 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):

$$m_1 / m_2 = \Theta_1 / \Theta_2, \quad m_1 / m_5 = \Theta_1 / \Theta_5, \quad m_1 / m_6 = \Theta_1 / \Theta_6.$$

Преобразуя эти выражения, получим

$$m_1 / \Theta_1 = m_2 / \Theta_2 = m_5 / \Theta_5 = m_6 / \Theta_6 = z = \text{const},$$

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

Если принять, что  $v \cdot M = m$ , а  $z \cdot \Theta = m$ , то  $z \cdot \Theta = v \cdot M$ , то есть  $z / v = M / \Theta = n$ , экв/моль.

Данное соотношение показывает, во сколько раз количество эквивалентов больше, чем количество вещества. При этом число  $n$  на-

зывается **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

$$Э = M / n.$$

**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 приведенных в примере реакциях:

$$1) Э_{H_2SO_4} = M / 2; \quad 2) Э_{H_2SO_4} = M / 2; \quad 3) Э_{H_2SO_4} = M / 1.$$

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

В приведенных в примере реакциях:

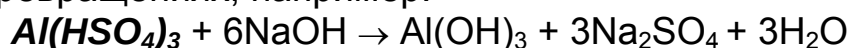
$$1) Э_{Ca(OH)_2} = M / 2; \quad 2) Э_{Ca(OH)_2} = M / 1; \quad 3) Э_{Ca(OH)_2} = M / 2.$$

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

В приведенных реакциях:

$$1) Э_{CaSO_4} = M / 2; \quad 2) Э_{(CaOH)_2SO_4} = M / 2; \quad 3) Э_{Ca(HSO_4)_2} = M / 2.$$

В иных превращениях, например:



Эквивалентная масса кислой соли  $Al(HSO_4)_3$ , 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  $Э_{NaOH} = M_{NaOH}$  при любых реакциях или  $1/6 Al(HSO_4)_3 + 6/6 NaOH \rightarrow 1/6 Al(OH)_3 + 3/6 Na_2SO_4 + 3/6 H_2O$ .

4. Эквивалентная масса *элемента* определяется как отношение его молярной (атомной) массы к  $n$  = валентности, которую он проявляет по отношению к водороду.

В реакциях: 1.  $H_2SO_4 + Mg \rightarrow MgSO_4 + H_2 \uparrow$ ,  $Э_{Mg} = M / 2$ ;



5. Эквивалентная масса *элемента в соединении* определяется как отношение его молярной массы к  $n$  = валентности, которую он проявляет в данном соединении.

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  $1/2 \cdot M_O = 16 / 2 = 8$ , т.к. с 1 моль водорода соединяется  $1/2$  моль атома кислорода.

6. Для *оксида*  $n$  = степени окисления элемента  $\times$  число атомов в молекуле, но эквивалентную массу оксида можно определить как сумму эквивалентов элемента и кислорода:  $Э_{оксида} = Э_{элемента} + Э_{кислорода}$ .

$$\text{ПРИМЕР. } Э_{Fe_2O_3} = (56 \times 2 + 16 \times 3) / 6 = 160 / 6 = 26,7 \text{ г/экв,}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \mathcal{E}_{\text{Fe}} + \mathcal{E}_{\text{O}} = 56 \times 2 / 6 + 8 = 26,7 \text{ г/экв.}$$

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 газо-фазных реакций математическое выражение закона эквивалентов можно представить в следующем виде:

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

## ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 2

1. При нейтрализации 9,797 г  $\text{H}_3\text{PO}_4$  израсходовано 7,998 г  $\text{NaOH}$ . Вычислить эквивалент  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ее основность в этой реакции. На основании расчета написать уравнение реакции.
2. Определить массу металла, вытеснившего из кислоты 0,7 л  $\text{H}_2$  (н.у.), если эквивалент металла равен 27.
3. 2,14 г металла вытесняют 2 л  $\text{H}_2$  (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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Рассчитать эквивалент металла и объем выделившегося водорода.
6. На восстановление 3,6 г оксида металла израсходовано 1,7 л  $\text{H}_2$  (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 дигидрофосфата калия израсходовано 5,61 г  $\text{KOH}$ . Вычислить эквивалент  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  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 %  $\text{Au}$  и 35,1 %  $\text{Cl}$ .
13. 2 г двухвалентного металла вытесняют 1,12 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Вычислить эквивалент металла и написать формулу оксида.
14. Определить эквивалент металла, зная, что его сульфид содержит 52 % металла.
15. Сколько литров  $\text{H}_2$  (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 серы, 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 серной кислоты нужно взять на полную нейтрализацию NaOH ( $V_{NaOH} = 5$  мл;  $C(\%)_{NaOH} = 4\%$ ,  $\rho = 1,05$  г/мл).
  24. Плотность 9% раствора  $CH_3COOH$  составила 1,035 г/мл. Определить число эквивалентов уксусной кислоты в 100 мл раствора.
  25. 100 мл 0,05% раствора сульфата алюминия добавляют  $NH_4OH$  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 6 экв/л и объемом 500 мл разбавляют 100 мл воды. Определить, сколько эквивалентов кислоты будет содержаться в 1 литре нового раствора.
  30. Для нейтрализации раствора, содержащего 0,106 г  $Na_2CO_3$ , израсходовано 11,15 мл раствора  $HCl$ . Сколько эквивалентов  $HCl$ , содержится в литре этого раствора.
  31. Рассчитать массу (г)  $Al(OH)_3$  и объем (н.у.) в л.  $H_2S$ , 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 литре нового раствора.

34. Рассчитайте массу (г) Al, вступившего в реакцию с серной кислоты(разб.), если собрано 10,24 л газа (н.у.)Вычислить, сколько граммов  $Pb(NO_3)_2$  содержал раствор, если на осаждение ионов свинца в виде  $PbSO_4$  израсходовано 40 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,2 экв/л.
35. Определить массу (г) серы, образующейся при взаимодействии 0,01 моль  $H_2S$  с избытком  $HNO_3$  (100%).
36. Определить концентрацию (экв/л.)  $MnCl_2$ , если в 200 мл раствора содержится 2,52 г растворенного вещества.
37. Серную кислоту полностью нейтрализуют с помощью раствора  $NaOH$  0,2 экв/л. Определите  $V_{мл}$  раствора  $NaOH$ , если серной кислоты взято 20 г.
38. 0,506 г  $Cu$  прореагировало с  $HNO_3$ , концентрация, которой составляла 90%. Какова масса раствора  $HNO_3$  была взята для реакции, если в качестве продуктов реакции образовалась соль  $Cu(NO_3)_2$  и  $NO_2$ .
39. Определить концентрацию (экв/л)  $KI$  в растворе, если при проведении некоторой реакции из 100 мл раствора получено 3,94  $J_2$ .
40. Рассчитайте объем (мл) метана, выделившихся в результате реакции:
41.  $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$ , если на реакцию взято 105 г трикарбида алюминия.
42. Сколько эквивалентов  $Ca(OH)_2$  потребуется для нейтрализации 1л раствора серной кислоты с концентрацией 1 экв/л.

### 3. Способы выражения концентраций растворов

Концентрация растворов – это доля растворенного вещества в составе растворителя или раствора. В зависимости от способа выражения единиц измерения можно различать следующие виды концентраций растворов: процентная ( $C\%$ ), массовая доля ( $\omega$ ), 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.

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

1) Каждому виду концентрации соответствует определенная доля вещества, выраженная в соответствующих единицах измерения, и определенная масса или объем растворителя или раствора. Следовательно, необходимо четко знать размерность каждого вида концентраций.

2) Любые виды концентраций можно сопоставить.

**ПРИМЕР:** Пусть требуется перевести  $C\%$  в  $C_M$ . Поскольку,  $C\%$  численно равна массе вещества, которая содержится в 100 г раствора, то в 10 %-м растворе, 10 г вещества содержится в 100 г раствора.

| Вид концентрации, размерность              | Содержание                                                            |                             | Расчет концентрации                                                                                                |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                            | растворенного вещества                                                | в растворе или растворителе |                                                                                                                    |
| процентная ( $C\%$ ), %                    | $C\% = m_B, \text{ г}$                                                | в 100 г р-ра                | $C\% = (m_B / m_{\text{р-ра}}) \cdot 100$                                                                          |
| массовая доля ( $\omega$ ), б/р            | $\omega = m_B, \text{ г}$                                             | в 1 г р-ра                  | $\omega = m_B / m_{\text{р-ра}}$                                                                                   |
| молярная доля ( $n_i$ ), б/р               | $n_{\text{р-ля}} = \nu_{\text{р-ля}},$<br>$n_B = \nu_B, \text{ моль}$ | в 1 моль р-ра               | $n_B = \nu_B / (\nu_B + \nu_{\text{р-ля}})$<br>$n_{\text{р-ля}} = \nu_{\text{р-ля}} / (\nu_{\text{р-ля}} + \nu_B)$ |
| молярная ( $C_M$ ), моль/л                 | $C_M = \nu_B, \text{ моль}$                                           | в 1000 мл р-ра              | $C_M = \nu_B / V_{\text{р-ра}} (\text{л})$                                                                         |
| моляльная ( $C_m$ ), моль/кг р-ля          | $C_m = \nu_B, \text{ моль}$                                           | в 1000 г р-ля               | $C_m = \nu_B / m_{\text{р-ля}} (\text{кг})$                                                                        |
| эквивалентная ( $C_H$ ), экв/л             | $C_H = z_B, \text{ экв}$                                              | в 1000 мл р-ра              | $C_H = z_B / V_{\text{р-ра}} (\text{л})$                                                                           |
| титр ( $T$ ), г/мл                         | $T = m_B, \text{ г}$                                                  | в 1 мл р-ра                 | $T = m_B / V_{\text{р-ра}} (\text{л})$                                                                             |
| выраженная в г/л ( $C_{\text{г/л}}$ ), г/л | $C_{\text{г/л}} = m_B, \text{ г}$                                     | в 1000 мл р-ра              | $C_{\text{г/л}} = m_B / V_{\text{р-ра}} (\text{л})$                                                                |

$C_M$  численно равна количеству моль вещества в 1000 мл раствора. Следовательно, первым делом, нужно определить, какому количеству моль соответствует 10 г вещества:

$$\nu_B = m_B / M_B = C\% / M_B = 10 / M_B.$$

Но полученное количество моль содержится в 100 г раствора, а не в 1 л (1000 мл), поэтому нужно определить, какой объем будет занимать 100 г раствора:

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

Откуда

$$C_M = \nu_B \cdot 1000 / V_P = \frac{m_B \cdot 1000 \cdot c_P}{M_B \cdot m_P} = \frac{C\% \cdot 1000 \cdot c_P}{M_B \cdot 100} = \frac{C\% \cdot 10 \cdot c_P}{M_B} = \frac{10 \cdot 10 \cdot c_P}{M_B}.$$

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

$$V_P = (m_{\text{р-ля}} + m_B) / \rho_P.$$

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

**ПРИМЕР:** Пусть слили два раствора с соответствующими параметрами:  $C_{1,\%}$ ,  $\rho_1$ ,  $V_1$  и  $C_{2,\%}$ ,  $\rho_2$ ,  $V_2$ . Общая масса смеси будет составлять:  $\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2 = m_{\text{р(1+2)}}$ . Для определения общего объема смеси необходимо знать ее плотность  $\rho_3$ , тогда

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

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  $n_B$  и 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 и  $v_{P-ЛЯ} = n_{P-ЛЯ}$ , моль, следовательно можно найти массу этих количеств веществ, как  $m_B = M_B \cdot v_B$  и  $m_{P-ЛЯ} = M_{P-ЛЯ} \cdot v_{P-ЛЯ}$ , а также массу 1 моль этой смеси как

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

Из полученного соотношения легко вывести формулу любой другой концентрации.

**ПРИМЕР:**  $C\% = m_B \cdot 100 / m_{P-РА} = M_B \cdot n_B \cdot 100 / (M_B \cdot n_B + M_{P-ЛЯ} \cdot n_{P-ЛЯ})$ .

### ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 3

1. К 3 л 10 %-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,54 \text{ г/см}^3$ ) прибавили 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 равен 8 л.
2. К раствору, содержащему 20 г нитрата серебра прибавили 80 мл раствора хлорида натрия ( $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$ ) с концентрацией хлорида натрия 30 %. Какое вещество и в каком количестве (г) осталось в растворе после реакции?
3. Сколько грамм оксида марганца (IV) и сколько мл соляной кислоты с концентрацией 40 % ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) необходимо для получения 20 л хлора при н.у.?
4. Сколько мл раствора нитрата серебра с массовой долей 0,05 ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ) необходимо взять для получения 5 г осадка  $\text{AgCl}$ ?
5. Смешали 500 мл раствора серной кислоты с концентрацией 10 % и  $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$  и 300 мл раствора гидроксида калия с  $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ . 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 образовались?
7. Цинковый сплав массой 25 г обработали избытком 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 хлорида бария.
9. Сколько грамм меди можно растворить при действии 250 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 60 % ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Какой

- газ при этом выделяется?
10. Какой объем хлора и какой объем раствора бромида калия ( $C\% = 50\%$ ,  $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) требуются для получения 500 г брома?
  11. Какой объем водорода при н.у. выделится при взаимодействии 1 г алюминия с 50 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 0,3 ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ )?
  12. Какой объем оксида углерода (IV) необходим для взаимодействия с 5 л раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,2 % ( $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$ ) при образовании кислой соли?
  13. Какой объем оксида азота (IV) образуется при взаимодействии меди с 5 л раствора азотной кислоты с концентрацией 42 % ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ )?
  14. При добавлении избытка нитрата серебра к раствору хлорида кальция образовалось 60 г осадка. Сколько молей  $\text{CaCl}_2$  содержалось в растворе?
  15. Сколько литров аммиака 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 необходимо добавить к 40 г гидроксида алюминия для его полного растворения?
  18. К 4 л 16 %-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$ ) прибавили 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 равен 8 л.
  19. Из 900 г 60 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выпариванием удалили 100 г воды. Чему равна  $C\%$  полученного раствора?
  20. Из 700 г 60 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,004 \text{ г/см}^3$ ) прибавили 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 мл 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) необходимо взять для приготовления 1 л 0,5 М раствора кислоты?
  24. К 1 л 10 %-го раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho = 1,23 \text{ г/см}^3$ ) прибавили 0,5 л 5 %-го раствора ( $\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$ ). Смесь разбавили водой до 5 л. Вычислить  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $T$ .
  25. Сколько мл 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) 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  $\text{SO}_3$  и имеющего плотность 1,897?
27. Сколько л  $\text{NH}_3$  (н.у.) следует растворить в 200 г 10 %-го раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  для получения 20% раствора?
  28. Сколько литров  $\text{SO}_2$  (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 ( $\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$ ) ?
  30. Насыщенный при 15 °С раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$  содержит 51,3 % растворенного вещества. Плотность раствора 1,563 г/мл. Вычислить, сколько содержится в 1 л раствора: а) граммов  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; б) молей  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .
  31. Сколько мл 38 %-й  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) необходимо для приготовления 1 л 2 Н раствора?
  32. В 250 г 98 %-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  растворили 14,2 г оксида фосфора (V). Определить  $C\%$  и  $n_i$  полученного раствора.
  33. Какие объемы 60 %-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$ ) и 14 %-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$ ) нужно смешать, чтобы получить 10 л 27 %-го раствора ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ )?
  34. Смешали 100 мл 50 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) и 100 мл 10 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$ ). Смесь разбавили водой до 3 л. Определить  $C_n$ ,  $T$ .
  35. К 0,1 л 96 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) прибавили 0,4 л воды ( $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ). Получился раствор плотностью 1,225 г/см<sup>3</sup>. Определить  $C\%$ ,  $n_i$ ,  $C_M$ ,  $T$ .
  36. 500 мл насыщенного раствора хлорида магния, содержащего 100,3 г  $\text{MgCl}_2$  в 100 мл раствора, разбавили до 1000 мл. Определить  $C_n$ ,  $C_M$  и  $T$  полученного раствора.
  37. Какой объем 96 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) необходимо взять для приготовления 100 г 0,2 моляльного раствора?
  38. Сколько литров аммиака (н.у.) необходимо растворить в 200 мл воды для получения 10 %-го раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?
  39. Определить процентную концентрацию раствора, полученного испарением 500 мл воды из 1 л 5 %-го раствора  $\text{NaCl}$  ( $\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$ ).
  40. Какой объем 96 %-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) необходимо взять для приготовления 250 мл 0,1 М раствора?
  41. Каковы  $C\%$  и  $C_M$  раствора хромата 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 моляльного раствора?
  43. Смешали 100 мл 10 %-го гидроксида калия ( $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ ) 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 ортофосфорной кислоты ( $\rho = 1,78 \text{ г/см}^3$ ) добавили 2 л воды. Определить  $C\%$  полученного раствора.
  47. Сколько литров газообразного хлороводорода (н.у.) надо растворить, чтобы получить 10 л 0,1N раствора?
  48. В 600 мл раствора содержится 11,76 г  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Определить  $C_n$ ,  $C_m$  и  $T$ .
  49. Сколько мл 30 %-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,21 \text{ г/см}^3$ ) нужно взять для приготовления 0,5 л 1 N раствора?
  50. В 1 л воды растворили 666 г KOH. Плотность раствора  $1,395 \text{ г/см}^3$ . Определить  $C\%$ ,  $C_n$ ,  $C_m$ ,  $T$ .
  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 аммиака (н.у.) следует растворить в 500 г 5 %-го раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , чтобы получить 15 %-й раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?
  54. К 0,1 л 80 %-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,46 \text{ г/см}^3$ ) 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 N раствора?
  57. Сколько (г)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  содержится в 50 мл 0,96 N 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 в л (н.у.), который полностью поглощается 1 л воды с образованием 36 % HCl.
  60. Рассчитать объем газа в л (н.у.), который полностью поглощается 1 л воды с образованием 5 % раствора  $\text{NH}_3$ .
  61. Определить процентное содержание вещества в растворе, при смешивании: 100 мл 1-молярного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\rho = 1,007$

- г/см<sup>3</sup>) 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  $\text{BaCl}_2$  ( $\rho = 1,034 \text{ г/см}^3$ ) и 50 мл 24 %-го раствора  $\text{BaCl}_2$  ( $\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$ ).
  63. Сколько мл воды нужно добавить к 96 %-ому раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить 1 М раствор ( $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ ).
  64. В 2 л этилового спирта ( $\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$ ) растворили 4 л сероводорода (н.у.). Определить  $C_m$ ,  $C\%$ ,  $n_i$ .
  65. Сколько граммов  $\text{SO}_3$  надо растворить в 400 г воды, чтобы получить 15 %-й раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
  66. 3,5 г технического едкого калия растворили в воде и получили 500 мл 0,1 М раствора  $\text{KOH}$ . Каково процентное содержание  $\text{KOH}$  в образце?
  67. Образец технической каустической соды содержит 98 %  $\text{NaOH}$ . Сколько граммов такой соды надо взять для приготовления 1 л 2 н. раствора  $\text{NaOH}$ ?
  68. Образец технической каустической соды содержит 72 %  $\text{NaOH}$ . Сколько граммов такой соды надо взять для приготовления 4 л 20 % раствора  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$ ).
  69. Образец технической каустической соды содержит 92 %  $\text{NaOH}$ . Сколько граммов такой соды надо взять для приготовления 10 л 2 М раствора  $\text{NaOH}$ ?
  70. Сколько граммов  $\text{SO}_3$  надо растворить в 600 г воды, чтобы получить 25 %-й раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
  71. Сколько л  $\text{SO}_3$  надо растворить в 400 г воды, чтобы получить 15 %-й раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
  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 % этилового спирта ( $\rho = 0,84 \text{ г/см}^3$ ) 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.  $\text{NaOH}$  и 2 л 0,1 М раствора  $\text{NaCl}$ . Какова молярная концентрация  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaCl}$  в полученном растворе?
  75. Сколько мл 70 %-го раствора уксусной кислоты ( $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ ) нужно взять, чтобы получить 0,5 л 9 % раствора?
  76. Сколько мл 90 %-го раствора уксусной кислоты ( $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$ ) нужно взять, чтобы получить 0,5 л 0,2 Н раствора?
  77. Сколько мл 70 %-го раствора нитрита калия ( $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ ) нужно взять, чтобы получить 0,5 л 1 Н раствора?
  78. Сколько мл 70 %-го раствора сульфата калия ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) нужно взять, чтобы получить 0,5 л 0,1 Н раствора?
  79. Смешали два раствора: 500 мл 2 н.  $\text{KOH}$  и 2 л 0,1 М раствора

- NaCl. Определить  $C_M$  KOH и NaCl в полученном растворе?
80. Какое количество этилового спирта  $C_2H_5OH$  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 молекулярную массу растворенного вещества.
  82. Имеется 40 %-й раствор гидроксида натрия ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Какой объем этого раствора нужно взять для приготовления 10 л 15 %-го раствора ( $\rho = 1,116 \text{ г/см}^3$ )?
  83. В 72,8 мл воды растворили 11,2 л газообразного хлороводорода (н.у.). Плотность полученного раствора оказалась равной 1,1 г/мл. Вычислить  $C\%$  и объем полученного раствора.
  84. Растворимость в воде  $CO_2$  при н.у. равна 1,7 л на 1 л воды. Определить % концентрацию  $CO_2$  в насыщенном растворе.
  85. Найти массы воды и медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , необходимые для приготовления 3 л раствора, содержащего 10 % безводной соли ( $\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$ ).
  86. Найти массы воды и медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , необходимые для приготовления 5 л раствора, содержащего 1,0 % безводной соли ( $\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$ ).
  87. Сколько (г) воды и кристаллической соды  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  необходимо взять для приготовления 100 г 0,5 %-го раствора  $Na_2CO_3$ ?
  88. Сколько граммов алюмокалиевых квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  потребуется для приготовления 3 л 0,6 М раствора  $KAl(SO_4)_2$ ?
  89. Сколько граммов  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  надо растворить в 800 г воды, чтобы получить 10 %-й раствор  $Na_2SO_4$ ?
  90. В какой массе воды нужно растворить 25 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , чтобы получить 8 %-й раствор  $CuSO_4$ ?
  91. Сколько моль  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  надо прибавить к 100 молям воды, чтобы получить 10 %-й раствор  $MgSO_4$ ?
  92. Сколько моль  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  надо прибавить к 200 молям воды, чтобы получить 15 %-й раствор  $MgSO_4$ ?
  93. Сколько (г) граммов кристаллической соды  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  и 10 %-го раствора карбоната натрия следует взять для приготовления 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  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 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  $\text{CuSO}_4$ ?
97. Сколько (г) воды и кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления 100 г 15 %-го раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
98. Сколько (г) воды и кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления 600 г 1,5 %-го раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?
100. Для борьбы с вредителями растений приготовлен раствор из 50 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 1 л воды. Вычислить  $C\%$ ,  $C_m$   $\text{BaCl}_2$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
103. Сколько мл 0,5 Н раствора  $\text{BaCl}_2$  можно приготовить из 24,4 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ?
104. Сколько мл 0,25 Н раствора  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 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?
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  $\text{SrCl}_2$  в полученном растворе.
110. Определить молярную концентрацию 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 молярную концентрацию 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  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
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  $\text{CaCl}_2$ ?
115. Сколько граммов  $\text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{FeSO}_4$ ?
117. Сколько граммов  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выкристаллизуется из 5 л 1 М  $\text{BaCl}_2$ ?
118. Сколько граммов  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выкристаллизуется из 5 л 1М  $\text{CaCl}_2$ ?
119. Сколько граммов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и воды необходимо для приготовления 500 г 18 %-го раствора  $\text{CuSO}_4$ ?
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. Определить  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 60 %-м растворе уксусной кислоты ( $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ ).
122. Определить  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 49 %-м растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ ).
123. Определить  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 20 %-м растворе  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$ ).
124. Определить  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 36 %-м растворе  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ ).
125. Определить  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 98 %-м растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).
126. Определить  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 40 %-м растворе  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$ ).
127. Определить  $C_M$ ,  $C\%$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 10 Н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,29 \text{ г/см}^3$ ).
128. Определить  $C_M$ ,  $C\%$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 7,98 Н  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$ ).
129. Определить  $C_M$ ,  $C\%$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 4,85 Н  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$ ).
130. Определить  $C_M$ ,  $C\%$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 3,07 Н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$ ).
131. Определить  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 14,8 Н  $\text{NH}_3$  ( $\rho = 0,94 \text{ г/см}^3$ ).
132. Определить  $C_M$ ,  $C\%$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 0,092 Н  $\text{NaCl}$  ( $\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$ ).

133. Определить  $C_H$ ,  $C_M$ ,  $C\%$ ,  $T$ ,  $n_i$  растворенных веществ в 7,76 моляльном растворе  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$ ).
134. Определить  $C_H$ ,  $C_M$ ,  $C\%$ ,  $T$ ,  $n_i$  растворенных веществ в 1,18 моляльном растворе  $Fe_2(SO_4)_3$  ( $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$ ).
135. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C\%$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 10,8 моляльном растворе  $HNO_3$  ( $\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$ ).
136. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C\%$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 0,696 моляльном растворе  $CuSO_4$  ( $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$ ).
137. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C\%$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 0,5 моляльном растворе  $HCl$  ( $\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$ ).
138. Вычислить  $n_i$ ,  $C_m$ ,  $C\%$  бензола  $C_6H_6$  в растворе, полученном смешением 0,7 л бензола и 0,8 л толуола  $C_6H_5CH_3$ . Плотность бензола и толуола равны соответственно 0,879 и 0,867.
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  $HI$  ( $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ ).
141. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C\%$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 0,6 моляльном растворе  $CaSO_4$  ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).
142. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C\%$ ,  $n_i$ ,  $T$  растворенных веществ в 0,7 моляльном растворе  $CuSO_4$  ( $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$ ).
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  $H_2SO_4$ , 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  $HNO_3$ , 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  $C_H$ ,  $C_M$ ,  $C_m$ ,  $C\%$ ,  $n_i$  растворенных веществ в растворе, если титр  $KMnO_4$  равен 0,0021 г/мл ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).
148. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $C\%$  растворенных веществ в растворе, если титр  $AgNO_3$  равен 0,01425 г/мл ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).
149. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $C\%$  растворенных веществ в растворе, если титр  $NaOH$  равен 0,004 г/мл ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).
150. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $C\%$  растворенных веществ в растворе, если титр  $K_2Cr_2O_7$  равен 0,0046 г/мл ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).
151. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $C\%$  растворенных веществ в растворе, если титр  $K_2CrO_4$  равен 0,006 г/мл ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).
152. Определить  $C_M$ ,  $C_H$ ,  $C_m$ ,  $n_i$ ,  $C\%$  растворенных веществ в растворе, если титр  $CaCrO_4$  равен 0,004 г/мл ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ).

153. Плотность раствора  $\text{CaCO}_3$  равна  $1,1 \text{ г/см}^3$ . Из 4 л этого раствора при действии соляной кислоты получено 66,6 л  $\text{CO}_2$  при н.у. Вычислить массовую долю  $\text{CaCO}_3$  в этом растворе.
154. Плотность раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равна  $1,1 \text{ г/см}^3$ . Из 4 л этого раствора при действии соляной кислоты получено 66,6 л  $\text{CO}_2$  при н.у. Вычислить массовую долю  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в этом растворе.
155. Каким объемом 4 Н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно полностью разложить 0,65 л 20 %-го растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) ? Какой объем займет выделившийся газ при н.у.?
156. К 0,05 л 8 %-го раствора хлорида марганца ( $\rho = 1,084 \text{ г/см}^3$ ) прибавлено 0,2 л 10 %-го раствора гидроксида лития ( $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$ ). 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  $\text{BaSO}_4$ .
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  $\text{BaSO}_4$ .
159. Какова была масса  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , если для его растворения потребовалось 0,2 л 20 %-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ )?
160. Какой объем 2,5 Н  $\text{KOH}$  необходимо затратить для нейтрализации 0,2 л 20 %-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ )?
161. Какова была масса  $\text{B}(\text{OH})_3$ , если для его растворения потребовалось 0,5 л 2,5 М-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ )?
162. Какой объем 2,5 Н  $\text{KOH}$  необходимо затратить для нейтрализации 0,2 л 5 М-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,68 \text{ г/см}^3$ )?
163. Нитрат аммония получают по реакции  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$  в виде 85%-го раствора, при этом часть воды испаряется. Сколько азотной кислоты (конц. 55%) и газообразного аммиака (100%-ой конц.) требуется для получения 1000 кг нитрата аммония. Определить, сколько воды надо выпарить для получения раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  заданной концентрации (Потери кислоты в процессе составляют 1%, потери аммиака 2%).
164. Один из способов получения ацетилена – крекинг метана по реакции:  $11\text{CH}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + 6\text{CO} + 18\text{H}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Определить объемную и массовую концентрации исходной и продуктовой смеси (считая, что  $\text{H}_2\text{O}$  образуется в виде пара.).
165. Метиловый спирт получают по реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ . Рассчитать количество исходных веществ для получения этого количества спирта, если выход его составляет 85% от теоретического.
166. Ортофосфат аммония получают по реакции  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Рассчитать расход кислоты и аммиака, если концентрация кислоты 55% и аммиака – 98% (2% - пары воды) и получе-

- но 1000 кг ортофосфата аммония.
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%. Определить объем воздуха, необходимый для обжига этого количества колчедана, если воздух подан с избытком в 1,5 раза.
  168. Обжиг пирита протекает по реакции. Рассчитайте, сколько воздуха необходимо израсходовать при обжиге 100 кг колчедана, содержащего 1,5% влаги и 45% серы  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
  169. Синтез метанола осуществляется по реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ . Исходная смесь имеет состав  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$  моль/моль. При прохождении через реактор, вступает в реакцию 20% исходного газа. Выход метанола – 85% от теоретического. Рассчитайте объем газа, необходимого для производства 1000 кг метанола.
  170. В процессе обогащения марганцевой руды производят ряд последовательных операций; через шлам, в составе которого 15% марганца по массе, пропускают оксид серы (IV), затем добавляют дитионат кальция  $\text{CaS}_2\text{O}_6$ , затем  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При этом происходят следующие превращения:  $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnS}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ .
  171. Определить объемный, мольный и массовый состав исходной смеси, состоящей из сероводорода и воздуха, если при сжигании  $\text{H}_2\text{S}$  получено 400 м<sup>3</sup>  $\text{SO}_2$  (IV) и установлено, что 85 м<sup>3</sup> кислорода не вступило в реакцию. Рассчитайте, также объемный, мольный и массовый состав продуктовой смеси.
  172. Водный раствор соли имел до упаривания концентрацию 80 кг/м<sup>3</sup> и плотность 1040 кг/м<sup>3</sup>, после упаривания концентрация стала 840 кг/м<sup>3</sup>, плотность 1555 кг/м<sup>3</sup>. Определить массу испарившейся воды на 1000 м<sup>3</sup> исходного раствора.
  173. Подсчитайте объем смеси (при нормальных условиях), ее состав в объемных и массовых процентах, образующейся 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 аммиака производят по реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ . Рассчитайте, сколько (г) эквимольной смеси надо пропустить через реактор, чтобы получить 1000 кг аммиака, если в аммиак превращается 15% смеси. Рассчитайте состав продуктовой смеси.
  175. Получение азотной кислоты из аммиака и воздуха можно представить схемой:  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ . Рассчитайте объем  $\text{NH}_3$  и воздуха, а также массу воды, которые необходимо использовать для получения 10 т  $\text{HNO}_3$  30%-ой концентрации.
  176. При окислении  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  по реакции  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  превращается 60% оксида серы (IV). Рассчитайте объемный и массовый состав равновесной смеси и количество расходуемого воздуха при окислении 1000 м<sup>3</sup> оксида серы (IV).

177. Для синтеза аммиака используется эквимольная смесь азота и водорода. В аммиак, по реакции  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ , превращается 15% смеси. Определить мольный, объемный, массовый состав исходной и продуктовой смеси, рассчитайте количество аммиака, которое образуется при пропускании через реактор  $1000 \text{ м}^3$  эквимольной смеси азота и водорода.
178. Для производства азотной кислоты используется смесь аммиака и воздуха. Определить массовый и объемный состав смеси и рассчитайте, сколько по объему смеси подается в реактор и сколько кислоты можно получить, если в час используется  $1,18 \cdot 10^4 \text{ кг}$  аммиака и  $3,63 \cdot 10^4 \text{ кг}$  кислорода.
179. Природный газ имеет состав: 93% метана, 5% этана, 1% водорода и 1% азота. Сколько, по объему, воздуха необходимо для сгорания  $1 \text{ м}^3$  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 (кислота 76%-ой концентрации). Сколько воды и «ледяной» кислоты надо взять, чтобы приготовить 2т уксусной эссенции?
181. Для выведения пятен применяют смесь состава: 5 объемных частей уксусно-этилового эфира ( $\rho = 0,85 \text{ г/мл}$ ); 2 объемные части скипидара ( $\rho = 0,87 \text{ г/мл}$ ); 5 объемных частей ацетона ( $\rho = 0,80 \text{ г/мл}$ ) и одна объемная часть хлороформа ( $\rho = 1,48 \text{ г/мл}$ ). Сколько л каждого растворителя необходимо взять для приготовления 20 л смеси? Рассчитайте  $C\%$  каждого компонента в указанной смеси.
182. Вычислите объем природного газа (н.у.), необходимый для получения 50 т муравьиной кислоты каталитическим окислением метана, если в природном газе содержится 95% от 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 плотность бензола 0,88, толуола 0,87.
184. Производство азотной кислоты можно представить уравнением  $NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$ . Сколько потребуется аммиака при условии полного растворения  $HNO_3$  в воде для получения 1т азотной кислоты, и какова ее  $C\%$ , если потери аммиака в процессе составляют 2%.
185.  $3 \text{ дм}^3$  газообразного хлора (н.у.) растворено в 4л воды. Определить  $C\%$  раствора хлора и  $C_m$ , 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  $H_2S$ . Рассчитайте состав газа после очистки,  $\rho$  газа до и после

- очистки (н.у.). Сколько элементарной серы можно получить из  $1000 \text{ м}^3$  исходного газа (нормальные условия).
187. Производство азотной кислоты из аммиака осуществляется путем последовательных превращений:  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$ . Определить расход аммиака и воздуха для производства  $4000 \text{ кг}$  азотной кислоты 45%-ой концентрации, если содержание аммиака в аммиачно-воздушной среде составляет 11,5% по объему.
188. Масса карбоната натрия, полученного прокаливанием гидрокарбоната натрия, меньше исходного количества  $\text{NaHCO}_3$  на 36,9%. Содержал ли гидрокарбонат натрия посторонние примеси, и если да, то сколько?
189. При каждом запуске космического корабля «Шаттл», в атмосферу попадает до  $13 \text{ т}$   $\text{Cl}_2$ , который на высоте около  $30 \text{ км}$  распадается на атомарный хлор, а каждый атом хлора способен, уничтожить до  $100$  тысяч молекул озона:  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\circ \rightarrow \text{Cl}^\circ + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}^\circ \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ . Какая масса озона может разрушиться за один запуск «Шаттла» и сколько таких запусков способны разрушить весь озоновый слой, масса которого  $400$  миллионов тонн, при условии 100%-ой эффективности всех вышеприведенных реакций?
190. Считается, что средний автомобиль за год выбрасывает в атмосферу до  $26 \text{ кг}$  оксидов азота (95% в виде  $\text{NO}$  с  $M_{\text{NO}} = 30 \text{ г/моль}$ ). Учитывая, что одна молекула  $\text{NO}$  способна разрушить до  $10$  молекул озона, рассчитайте, какую массу озона способны разрушить за 1 год оксиды азота, содержащиеся в выхлопных газах  $500$  млн. автомобилей во всем мире.
191. Каждый реактивный самолет за год, выбрасывает в атмосферу  $90$  тыс. т отработанных газов, в которых содержится 0,1% оксидов азота. Все оксиды превращаются в оксид азота  $\text{NO}$ . Одна молекула  $\text{NO}$  способна разрушить 10 молекул озона. На сколько уменьшится озоновый слой за 5 лет полетов  $500$  самолетов., если его  $m \approx 400$  млн. т.
192. Выбросы в атмосферу, при производстве капролактама, содержат оксид азота  $\text{NO}$ , причем за год в атмосферу попадает до  $100$  тонн этого соединения. Как, по-вашему, это может повлиять на озоновый щит планеты (его  $m = 400$  млн. тонн), если считается, что одна молекула оксида азота способна вызвать разрушение 10 молекул озона? Ответ обоснуйте с помощью расчетов.
193. Фторхлорметаны, с общей формулой  $\text{CCl}_y\text{F}_x$ , способны разрушаться в верхних слоях атмосферы под действием УФ излучения. Одним из продуктов разложения фторхлорметанов является  $\text{Cl}^\circ$ , например:  $\text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CClF}_2 + \text{Cl}^\circ$ . Одна молекула которого способна инициировать разрушение  $10^5$  молекул озона:  $\text{O}_3 + \text{Cl}^\circ \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ ;  $\text{ClO} + \text{O}^\circ \rightarrow \text{Cl}^\circ + \text{O}_2$  И так далее.

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, используют по одному баллончику?
195. Оксиды азота, содержащиеся в выхлопных газах автомобилей, могут нанести вред озоновому слою планеты. Они инициируют распад молекул  $O_3$ :  $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ ;  $NO_2 + O_2 \rightarrow NO + O_2$ . Одна молекула может вызвать распад 10 молекул озона. Какой ущерб способна нанести эксплуатация 800 тысячного парка автомобилей в Санкт-Петербурге, если в год средний автомобиль выбрасывает в атмосферу примерно 26 кг NO? Какая часть озонового щита, общей массой  $4 \cdot 10^8$  т, может пострадать при этом?
196. В отработанных газах космического корабля «Шаттл» содержится  $Cl_2$ , который на высоте около 30 км распадается на  $2Cl^\circ$ . Один атом хлора способен вызвать разложение  $10^5$  молекул озона:  $Cl^\circ + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ ;  $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$ . И так далее. Какую массу озона разрушает ежегодный запуск 10 «Шаттлов», если каждый запуск приводит к выбросу в атмосферу 13 т  $Cl_2$ . Считать, что в  $Cl^\circ$  превращается  $1/3$  от всей массы  $Cl_2$ ? Какой процент от общей массы  $4 \cdot 10^8$  озонового щита это составит?
197. При сгорании смеси газов:  $C_3H_8$  (пропан) – 40% (об.),  $C_4H_{10}$  (бутан) – 55% (об.), негорючие примеси – 5% (об.), образуется углекислый газ и вода. Сколько 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 ( $CH_4$ ) – 93%, этан ( $C_2H_6$ ) – 4% и 3% негорючих примесей?
199. Природный газ состава: метан ( $CH_4$ ) – 96%, этан ( $C_2H_6$ ) – 2%, оксид углерода (CO) – 1% и диоксид углерода ( $CO_2$ ) – 1%, сжигается в бытовой газовой плите. Сколько воздуха расходуется на сжигание каждого кубометра газа?
200. Нефтяной газ состава:  $C_3H_8$  – 45%,  $C_4H_{10}$  – 50%,  $C_5H_{10}$  – 3%,  $CO_2$  и  $H_2O_{ПАР}$  – по 1%, 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. кубометров такого газа, если его состав:  $C_3H_8$  – 40%,  $C_4H_{10}$  – 50%,  $C_5H_{10}$  – 6%,  $H_2O_{ПАР}$  – 2% и  $CO_2$  – 2%?
202. Природный газ, используемый в бытовых газовых плитах, имеет состав:  $CH_4$  – 94%,  $C_2H_6$  – 2%, CO – 2%,  $CO_2$  и  $N_2$  – по 1%. Какой объем воздуха расходуется при сгорании  $100 m^3$  такого газа?
203. В газобаллонных автомобилях применяется в сжатом виде природный газ, имеющий в своем составе:  $CH_4$  – 96%,  $C_2H_6$  – 1%,

- $\text{CO}_2$  – 2% и  $\text{N}_2$  – 1%. Какой объем воздуха требуется для сгорания в двигателе  $50 \text{ м}^3$  этого газа?
204. В качестве альтернативного топлива для автомобилей применяется сжиженный попутный нефтяной газ, имеющий в своем составе:  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 40%,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – 50%,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  – 5%, негорючие примеси – 5%. Сколько воздуха затрачивается на сгорание  $100 \text{ м}^3$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , если известно, что из 10 мл того же раствора можно получить 0,2334 г  $\text{BaSO}_4$ .
206. Сколько миллилитров 9 %-го раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) требуется для нейтрализации 35 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , если известно, что из 10 мл того же раствора можно получить 0,2334 г  $\text{CaSO}_4$ .
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 едкого кали ( $\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$ ) необходимо для растворения 8,1 г оксида алюминия?
210. Сколько миллилитров 8 %-го раствора едкого натрия ( $\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$ ) необходимо для растворения 8,1 г оксида цинка?
211. Вывести формулы для пересчета молярной концентрации растворенного вещества при известной плотности раствора в его .
212. Вывести формулы для пересчета молярной концентрации растворенного вещества при известной плотности раствора в его  $n_i$ .
213. Вывести формулы для пересчета молярной концентрации растворенного вещества при известной плотности раствора в его  $C_m$ .
214. Вывести формулы для пересчета массовой доли растворенного вещества при известной плотности раствора в его  $C_H$ .
215. Вывести формулы для пересчета массовой доли растворенного вещества при известной плотности раствора в его мольную долю.
216. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной плотности раствора в его  $C_m$ .
217. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной плотности раствора в его массовую долю.
218. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной плотности раствора в его  $C_M$ .
219. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной плотности раствора в его  $C_H$ .
220. Вывести формулы для пересчета мольной доли растворенного вещества при известной плотности раствора в его титр.
221. Вывести формулу для пересчета молярной концентрации растворенного вещества при известной плотности раствора в его мольную долю.

222. Вывести формулу для пересчета титра растворенного вещества при известной плотности в его молярную концентрацию.
223. Вывести формулу для пересчета титра растворенного вещества при известной плотности в его массовую долю.
224. Вывести формулу для пересчета титра растворенного вещества при известной плотности в мольную долю.
225. Вывести формулу для пересчета титра растворенного вещества при известной плотности в моляльную 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 понизить 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, дать математический вывод "правила креста").
230. Вывести формулу расчета для решения задач типа: какой объем  $C\%$ -й кислоты с плотностью раствора  $\rho$  необходимо взять для приготовления V(мл)  $C_H$  раствора?
231. Вывести формулу расчета для решения задачи: в каком объемном соотношении необходимо смешать  $C_{H1}$  и  $C_{H2}$  нормальные растворы некоторого вещества для получения раствора  $C_{H3}$ ?
232. Вывести формулу расчета для решения задачи: в каком объемном соотношении необходимо смешать  $C_{M1}$  и  $C_{M2}$  молярные растворы некоторого вещества для получения раствора  $C_{M3}$ ?

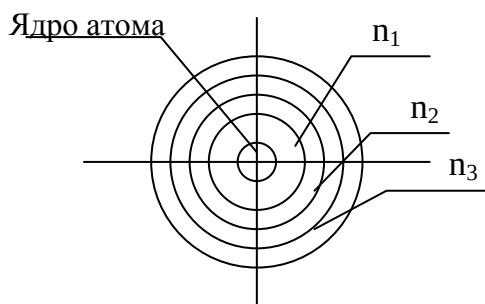
#### 4. Строение атомов

Движение электрона в атоме описано уравнением Шредингера [5], в результате решения которого появились три постоянные величины, определяющие энергию электрона и его положение в околоядерном пространстве. Четвертая величина характеризует собственный момент его вращения. Полученные величины названы **квантовыми числами**:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ :

- $n$  - главное квантовое число;
- $l$  - побочное или орбитальное квантовое число;
- $m_l$  - магнитное квантовое число;

$m_s$  – спиновое квантовое число.

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



В периодической системе элементов, главное квантовое число обозначает номер периода. Часто электронные уровни обозначают соответствующими буквами: К, L, М, N, О и т.д. На рисунке концентрические окружности показывают положение атомных орбиталей с определенным уровнем энергий, соответствующих главным квантовым числам, при условии, что АО имеют шарообразную форму.

**Орбитальное квантовое число ( $l$ )** – характеризует форму атомных орбиталей. Изменение форм орбиталей связано с необходимостью поддерживать в атоме минимальную потенциальную энергию собственных электронов, поскольку это обеспечивает ему устойчивое равновесное состояние. Когда электронов один или два, минимальная энергия создается в результате шарообразной формы атомной орбитали. Два электрона могут находиться на одном энергетическом уровне при  $n = 1$ .

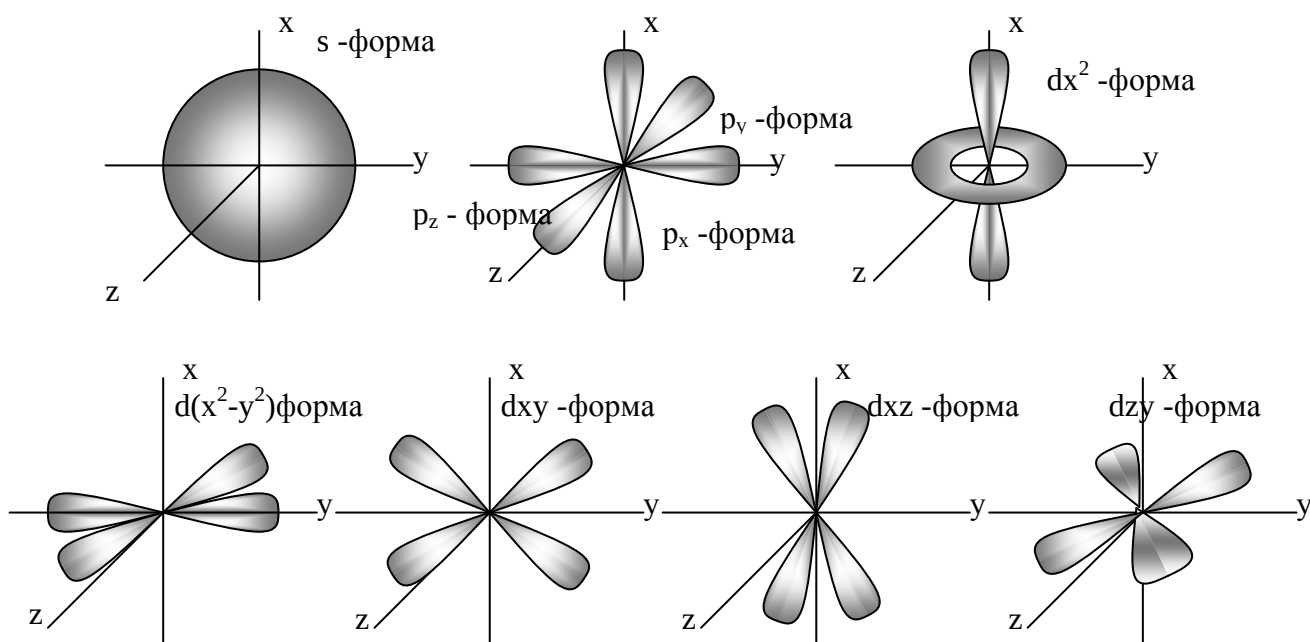
Количество электронов 3 или 4 вынуждает их перейти на более высокий уровень  $n = 2$  с сохранением аналогичной формы орбитали. Однако, существенное отличие одноэлектронного атома от много-электронного заключается в том, что в последнем (в результате взаимодействия электронов, их взаимного отталкивания и эффекта экранирования) происходит расщепление энергетического уровня на подуровни. В связи с этим, на 2-м, 3-м, 4-м и т.д. энергетических уровнях появляются новые формы существования электронов, то есть новые формы АО с минимумом потенциальной энергии. Новые формы АО это полусферы, расположенные 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 форм орбиталей. Значения  $l$  соответствуют этим формам и могут быть равными 0, 1, 2, 3, ... $\infty$ . Количество этих значений строго определяется числом энергетических уровней. Так при  $n = 1$   $l$  принимает одно значение 0; при  $n = 2 \rightarrow l$  принимает два значения 0 и 1; при  $n = 3 \rightarrow l$  принимает три значения 0, 1, 2 и т.д.

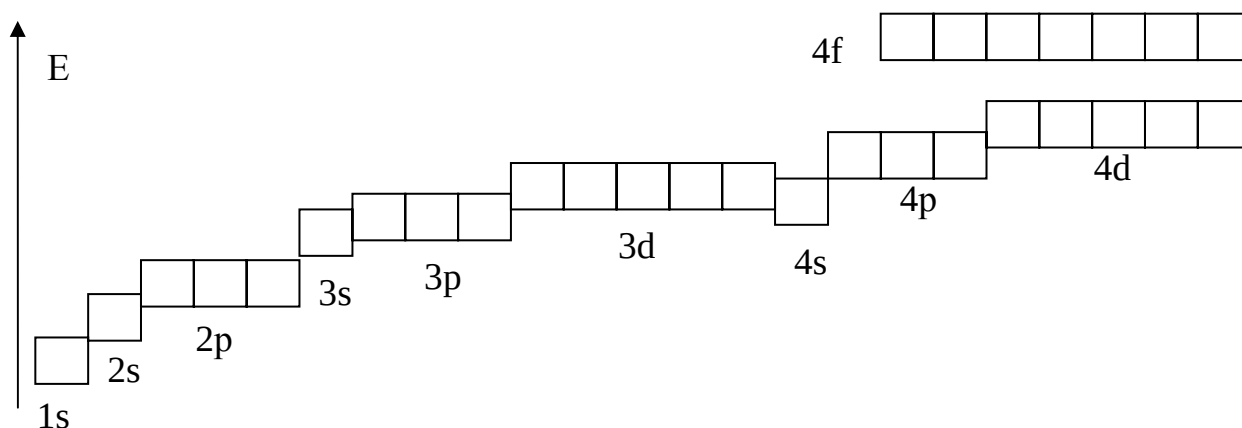
Формы орбиталей имеют свои обозначения :  
0 - s (шарообразная);  
1 - p (две полусферы, на рисунке обозначены в виде объемных восьмерок);

31

2 - d (четыре полусферы или две полусферы и тор);  
3 - f и т. п.



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. АО располагаются в соответствии с ростом энергии в следующем ряду:  $1s > 2s > 2p > 3s > 3p > 4s \geq 3d > 4p > 5s \geq 4d > 5p > 6s \geq 5d > 6p > 7s$ .



**Магнитное квантовое число ( $m_L$ )** – указывает на способы расположения АО в пространстве. Так, шарообразная форма может быть расположена единственным способом относительно начала системы координат, поэтому для нее  $m_L$  принимает одно значение равное 0. Для двух полусфер ( $p$  – форма орбиталей)  $m_L$  примет три значения:  $-1, 0, +1$ , так как они располагаются относительно начала координат по осям  $x, y$  и  $z$ . Для  $d$  – формы орбиталей  $m_L$  примет пять значений:  $-2, -1, 0, +1, +2$  и т.д. Количество  $m_L$  значений можно рассчитать по

формуле  $2I + 1$ .

**Спиновое квантовое число ( $m_s$ )** – объясняет возможность существования двух электронов на одной атомной орбитали. Оно характеризует собственный момент количества движения (вращения) электрона. Условно, вращение электрона вокруг собственной оси по часовой стрелке принято называть положительным **спином**, при котором  $m_s = +1/2$ , вращение против часовой стрелки – отрицательным **спином**, при этом  $m_s = -1/2$ .

Два электрона с противоположными спинами не будут отталкиваться друг от друга, и, следовательно, могут существовать на одной АО.

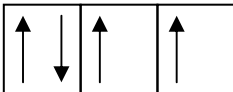
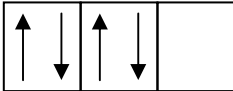
Таким образом, каждый электрон в атоме имеет свою полную строго индивидуальную характеристику, обозначаемую квантовыми числами. Последовательный перечень квантовых чисел в виде цифр, форм атомных орбиталей и числа содержащихся на них электронов называется электронной формулой.

Электроны заполняют атомные орбитали в соответствии с тремя основными положениями.

- 1) На одной орбитали одновременно может находиться только два электрона с противоположными спинами. Это утверждение называется **принципом Паули**.



Возможный вариант нахождения двух электронов на одной АО

-верное заполнение АО, т.к.  
 $\sum m_s = +1/2 + 1/2 + 0 = 1$

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

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

Изображение строения атома в виде квантовых ячеек с распределенными в них электронами 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 неспаренные электроны по-разному ведут себя при химических реакциях.

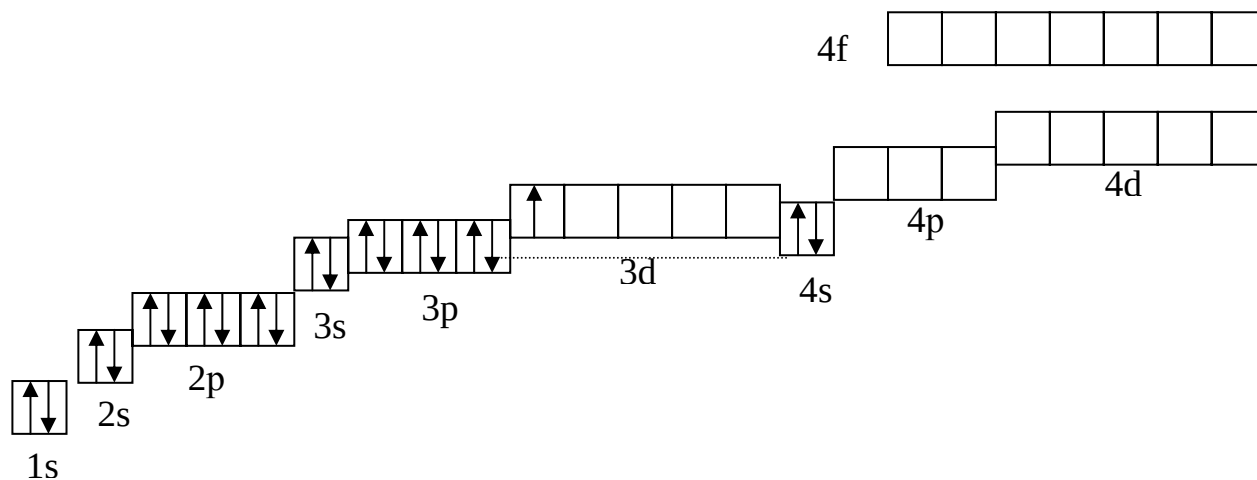
Построение энергетических диаграмм атомов d-элементов осуще-

ствляется в соответствии с правилом Клечковского. Суть правила Клечковского 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).

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



Квантовое состояние электронов внешних и предвнешних уровней позволяет судить о химических свойствах элементов побочных подгрупп, в частности, об их валентности, которая определяется числом внешних и предвнешних уровней.

#### 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 которой 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:  $3s^2, 6s^1, 7s^2 p^1$ . 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 ато-

- мов не бывает более 8 электронов»?
6. Написать электронные формулы атомов висмута и  $\text{Bi}^{3+}$ .
  7. Написать электронные формулы атома хрома ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .
  8. Написать электронные и электронно-графические формулы атома церия и иона  $\text{Ce}^{3+}$ .
  9. В чем суть правила Хунда? Разместить шесть d-электронов по квантовым ячейкам d-подуровня. Чему равно их суммарное спиновое число?
  10. Что следует понимать под волновыми свойствами электрона?
  11. Что такое атомная орбиталь? Изобразить форму s-,  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $d_{xy}$ -электронных облаков.
  12. Составить электронные схемы следующих превращений  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$ . Написать электронные формулы указанных атомов и ионов.
  13. Составить электронные схемы превращений  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . Написать электронные формулы.
  14. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов титана и криптона?
  15. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов урана и неона?
  16. Атомы каких элементов имеют в невозбужденном состоянии следующие электронные конфигурации:  $1s^2 2s^2 2p^4$ ,  $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ ?
  17. Сколько электронных слоев у ионов  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{I}^-$ ?
  18. Составить электронные и электронно-графические формулы  $\text{Te}^0$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ .
  19. Составить электронные и электронно-графические формулы  $\text{As}^0$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3-}$ .
  20. Составить электронную (Э) и электронно-графическую формулы элемента 49, на основании Э формулы определить период, группу и подгруппу Периодической системы, в которой находится элемент.
  21. 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.
  22. Привести полную электронную формулу элементов со следующей конфигурацией их внешних слоев:  $4s^1$ ,  $6s^1$ ,  $7s^2 p^1$ . У какого из элементов и почему более ярко выражены металлические свойства?
  23. Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение  $(n-1)d$ ,  $ns$ ,  $np$  – атомных орбиталей.
  24. Для какого элемента электронная формула атомов не укладывается в общее эмпирическое правило: «На электронном слое атомов не бывает более 8 электронов»?

25. Написать электронные формулы атома ванадия и  $V^{3+}$ .
26. Написать электронные формулы атома и ионов  $Cd^{2+}$  и  $Cd^{4+}$ .
27. Написать электронные и электронно-графические формулы атома и иона  $Ce^{3+}$ .
28. В чем суть правила Хунда? Разместить пять d-электронов по квантовым ячейкам d-подуровня. Чему равно их суммарное спиновое число?
29. Что следует понимать под волновыми свойствами электрона?
30. Что такое атомная орбиталь? Изобразить форму s-,  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $d_{xy}$ -электронных облаков.
31. Составить электронные схемы следующих превращений  $Au \rightarrow Au^{3+}$ ,  $Se \rightarrow Se^{3+}$ . Написать электронные формулы указанных атомов и ионов.
32. Составить электронные схемы превращений  $Po \rightarrow Po^{4+}$ ,  $Mg \rightarrow Mg^{2+}$ . 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  $S^{2-}$ ,  $S^{6+}$ ,  $Se^{6+}$ ,  $O^{2-}$ ?
37. Составить электронные и электронно-графические формулы  $Tl^0$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Tl^+$ .
38. Составить электронные и электронно-графические формулы  $Ag^0$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ .

## 5. Химическая связь

Химическая связь, образованная за счет обобществленных между атомами электронов, называется **ковалентной химической связью** (КХС). Обычно ковалентная химическая связь образуется посредством электронных пар и характеризуется пятью факторами:

- 1) **энергия связи**,  $E_{св.}$ , 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.

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

**ПРИМЕР:**  $\text{H} - \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ;  $\text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ ;  $\text{O} - \text{O} \rightarrow \text{O}_2$  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** ( $\delta$ ), в результате этого такие молекулы обладают **электрическим моментом диполя** ( $\mu$ ) или **дипольным моментом** [1]. Дипольный момент определяют по формуле:  $\mu = l \cdot \delta$ . Он является одной из важнейших характеристик химических соединений, который, в частности, определяет растворяющую способность его по отношению к другим веществам.

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

Если же в качестве элементов в химическую связь вступают атомы с резко отличающейся электроотрицательностью, например, галоген и щелочной металл, то происходит полное смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного элемента, и каждый из них получает полный единичный заряд. Такой случай образования КХС называется **ионной связью**.

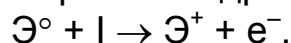
**ПРИМЕР:**  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ;  $\text{K}^+ \text{I}^-$  и т.д.

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.

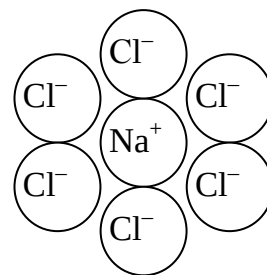
Такие соединения в твердом состоянии образуют ионные кристаллические решетки.

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 с близким значением энергии и становятся общими для положительно заряженных ядер металлов. Такая связь называется **металлической химической связью**. Металлическую связь, благодаря обобществлению электронов, также можно отнести к частному случаю КХС.

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 присоедине-



нии электрона, она равна энергии ионизации, но противоположна ей по знаку  $\Xi^{\circ} + e^{-} \rightarrow \Xi^{-} + F$ .

Энергию ионизации и энергию сродства к электрону можно отнести как к единичному атому, так и к 1 моль атомов [3, 4]. В первом случае их выражают в электронвольтах (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 в составе химического соединения 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 [5] (см. Приложение 2).

**5. Направленность** ковалентной химической связи, то есть способности перекрывания атомных орбиталей [1, 5].

В зависимости от свойств симметрии, атомные орбитали могут перекрываться вдоль оси координат, перпендикулярно оси координат и в параллельных плоскостях.

**Перекрывание вдоль оси координат называется  $\sigma$ -связью.** Сигма связь может образоваться, если перекрываются следующие виды АО:  $s-s$ ,  $s-p_{x,y,z}$ ,  $s-d_{x^2-y^2}$ ,  $s-d_{x^2}$ ,  $p_y-p_y$ ,  $p_x-d_{x^2}$  и т.д., то есть практически все формы орбиталей, способные располагаться вдоль одинаковых осей.

**$\pi$ -связь образуется перпендикулярно оси координат.**

$\pi$  - перекрыванию подвергаются АО, уже образовавшие  $\sigma$ -связь, поэтому она укорачивает расстояние между ядрами и в целом упрочняет молекулу. Но поскольку энергия  $\pi$ -связи меньше, чем  $\sigma$ -связи, то молекула может стать более активной. Такие явления встречаются в органических соединениях, в неорганических молекулах двойные и тройные связи делают молекулу практически инертной. В составе одной молекулы может существовать одна или две  $\pi$ -связи.

$\pi$  - перекрыванию подвергаются  $p_y-p_y$ ,  $p_y-d_{xy}$ ,  $d_{xy}-d_{xy}$ ,  $d_{x^2}-d_{x^2}$  и т.д.

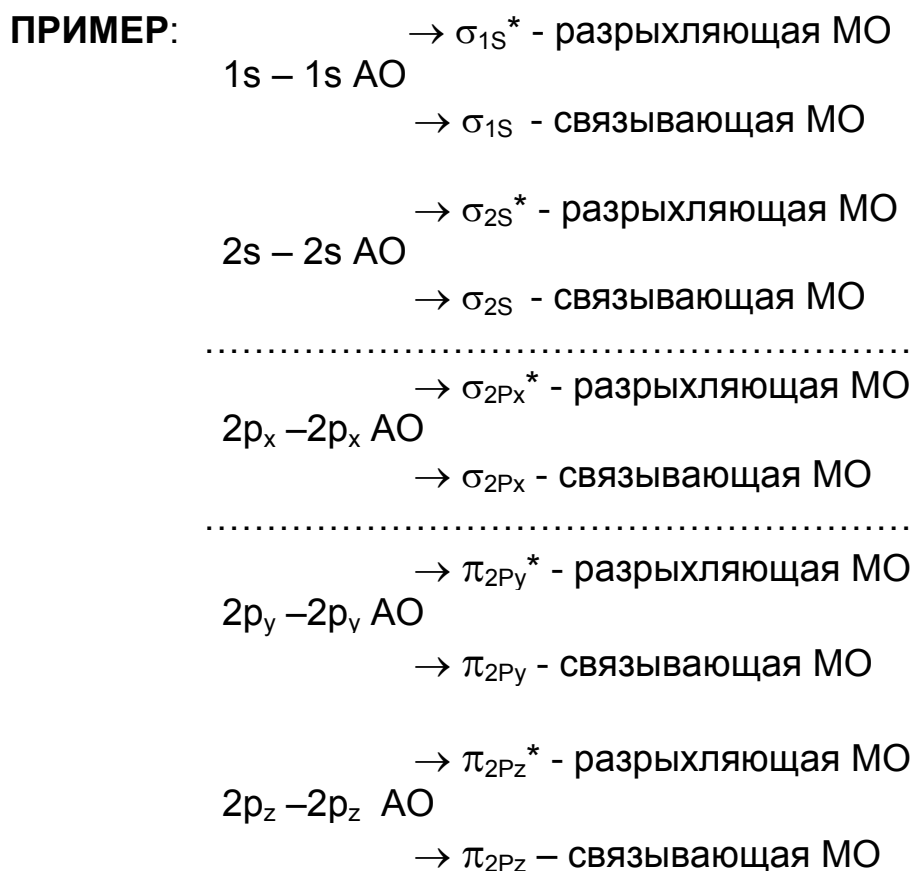
**$\delta$ -связь** – наиболее редкий и сложный тип перекрывания, **образуется в параллельных плоскостях** и только между определенными типами d-орбиталей. Такая связь встречается в составе комплексных соединений. Энергия  $\delta$ -связи наименьшая.

## 5.1. Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей (МО) основан на ряде принципов, которые объясняют, что происходит с АО после вступления атомов в химическую связь, и помогает объяснить, когда образуется молекула,

при каких условиях и какими свойствами она может 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 можно расположить в ряд по возрастанию энергий:  $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_z}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_x}^*$ .

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

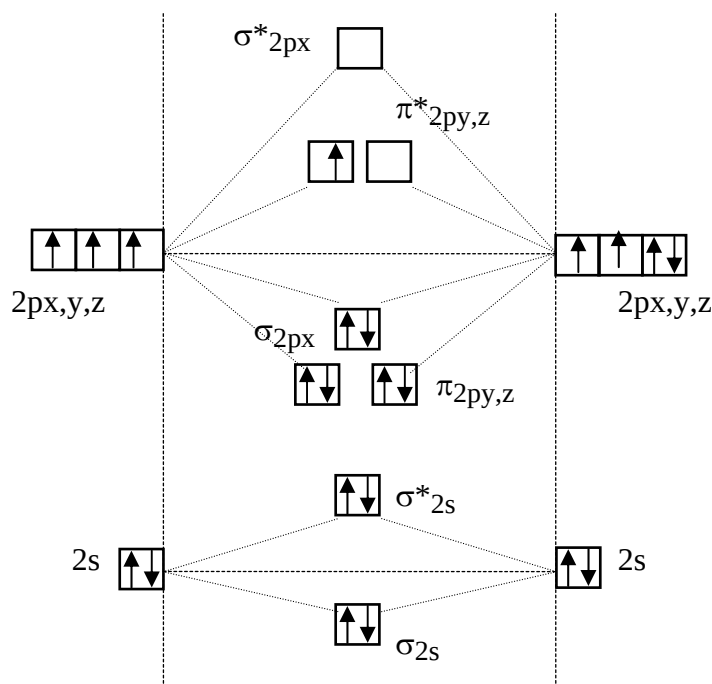
3) Электроны в МО одновременно принадлежат всем ядрам атомов.

4) По методу МО 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 молекулярных орбиталей

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 орбиталями более низких значений энергий, то есть снизу вверх, в соответствии с правилом Хунда и принципом Паули.

На рисунке приведен пример образования молекулы NO.

4) Кратность связи определяется по вышеприведенной формуле. Для молекулы оксида азота (II) она составляет:  $\omega = (8 - 3) / 2 = 2,5$ , такая молекула существует и

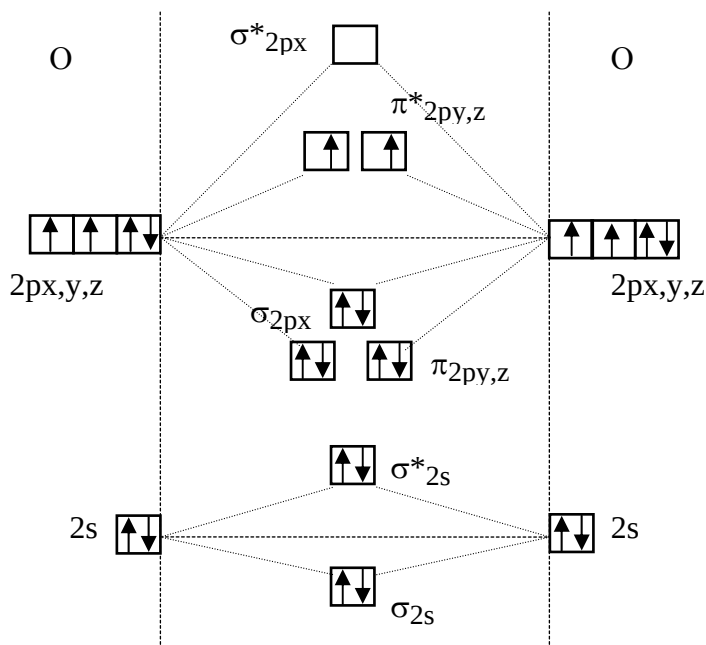
является достаточно прочной.

При сравнении частиц, построенных ММО, учитывается, что более прочная частица обладает более высоким значением кратности связи. ММО позволяет объяснить существование частиц с дробным значением кратности связи, в сравнении с методом валентной связи (ВС).

Кроме того, ММО позволяет судить о магнитных свойствах молекул, поскольку магнитные свойства молекул объясняются наличием неспаренных электронов.

Полученная нами частица обладает магнитными свойствами.

Молекула кислорода, благодаря наличию двух неспаренных электронов у каждого атома, должна быть **диамагнитна**. На самом деле, она обладает парамагнитными свойствами. ММО позволяет объяснить этот факт на основании того, что МО молекулы кислорода имеют на разрыхляющих  $\pi^*$  орбиталях два неспаренных электрона.

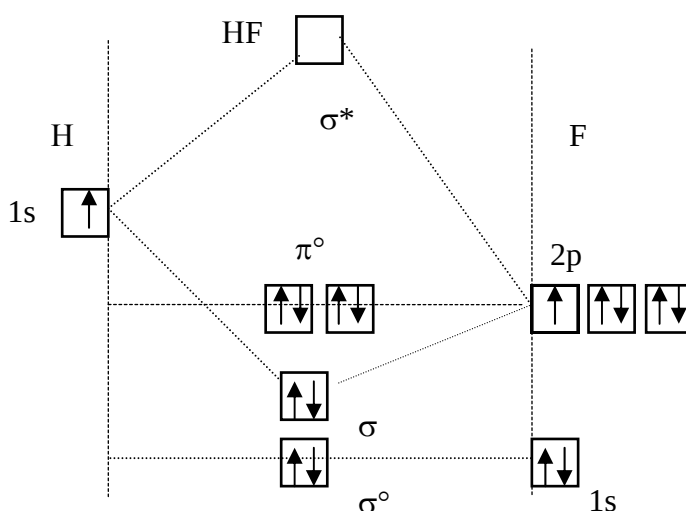


Кратность связи полученной частицы

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

Молекула существует, но по прочности уступает оксиду азота (II).

Методом молекулярных орбиталей можно объяснить существование таких частиц, как  $\text{H}_2^+$  или  $\text{O}_2^+$  и т.п. Если же в будущей молекуле не существует орбиталей, близких по значению энергий, то новая МО остается несвязывающей ( $\sigma^\circ$  или  $\pi^\circ$ ). Такая ситуация может возникнуть при взаимодействии мало-орбитального атома водорода и многоорбитального атома фтора.



Кратность связи такой молекулы равна 1.

## 5.2. Метод валентных связей

Метод валентных связей рассматривает три возможных варианта образования КХС: обменный, донорно-акцепторный и дативный.

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

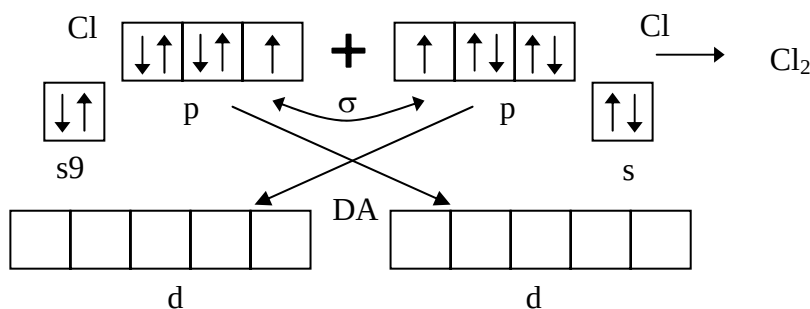


**Донорно-акцепторный** тип связи образуется, если у одного из атомов имеется неподделенная электронная пара, а у другого свободная атомная орбиталь.



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

**ПРИМЕР:** Два атома хлора связаны между собой обоими типами КХС.



Метод валентных связей предполагает, что АО каждого атома перед вступлением в химическую связь претерпевают изменение энер-

гии и формы. Явление выравнивания энергии атомных орбиталей, сопровождающееся изменением формы, называется **гибридизацией**.

- 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  $\text{BeCl}_2$ .
- 2) Если в образовании  $\sigma$  связи участвуют 1s- и 2p-орбитали, возникает **sp<sup>2</sup>** – 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, тогда тип гибридизации соответствует **p<sup>2</sup>** – гибридизации (например -  $\text{SnCl}_2$ ).
- 3) При участии в  $\sigma$ -связях 1s- и 3p-орбиталей образуется **sp<sup>3</sup>** – тип гибридизации, соответствующий **тетраэдрической форме** молекулы.

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

При наличии неподеленной электронной пары на s-орбитали тетраэдрическая структура переходит в **тригональную пирамиду**, с **p<sup>3</sup>** – типом гибридизации. Этому типу соответствует молекула аммиака.

Если же неподеленных пары две, тригональная пирамида может перейти в **угловую молекулу** с типом гибридизации **p<sup>2</sup>**. Подобные структуры характерны для водородных соединений элементов VI–A подгруппы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Po}$  и т.п.).

- 4) Участие 5  $\bar{e}$ , связанных  $\sigma$  связями, образует **sp<sup>3</sup>d** – тип гибридизации, который соответствует **тетраэдрической бипирамиде**, которая при наличии неподеленных электронных пар может перейти в **p<sup>3</sup>d** – или **p<sup>2</sup>d** – типы гибридизации, соответствующие **тетраэдрической пирамиде** ( $\text{TeF}_4$ ) с центром в основании или **T-образной молекуле** ( $\text{BrF}_3$ ).
- 5) Участие 6  $\bar{e}$ , связанных  $\sigma$  связями, образует **sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>** – тип гибридизации, который соответствует **октаэдрической бипирамиде** ( $\text{SCl}_6$ ), при наличии неподеленных пар преобразующейся в **p<sup>3</sup>d<sup>2</sup>** – **октаэдрическую пирамиду** ( $\text{BrCl}_5$ ), **sp<sup>2</sup>d** – **параллелограмм** ( $\text{XeF}_4$ ), **sp<sup>3</sup>** – **искаженный тетраэдр** ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) и т.п.

Типы гибридизации зависят от вида АО, которые участвуют в образовании химических связей  $\sigma$ . В *Приложении 3* указано, какие формы молекул соответствуют различным типам гибридизации.

#### ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 5

1. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  ?

2. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях:  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{OF}_2$ ?
3. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких хлоридах связь элемент-хлор будет носить более ионный характер:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Br}_2\text{O}$ ,  $\text{MgJ}_2$ ,  $\text{HCl}$ .
4. Сопоставить степень ионности связи по величинам относительных электроотрицательностей в молекулах  $\text{NaBr}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{OF}_2$ .
5. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких веществах связь между элементами будет носить более ионный характер:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{HJ}$ .
6. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких веществах связь между элементами будет носить более ионный характер:  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .
7. Сопоставить степень ионности связи по величинам относительной электроотрицательностей в молекулах  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ .
8. Из элементов  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{P}$  выбрать те, которые могут быть донорами электронной пары и те, которые могут быть ее акцепторами при образовании донорно-акцепторной связи.
9. Молекула этилена  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$  плоская, углы между связями  $\text{C-H}$  и связью  $\text{C-C}$  равны  $120^\circ$ . Описать химические связи в молекуле этилена. Какие орбитали участвуют в образовании этих связей?
10. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей:  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ? Как это сказывается на их свойствах?
11. Почему молекула  $\text{ClO}_3$  способна образовывать димеры?
12. Почему молекула  $\text{ClO}$  неспособна образовывать димеры?
13. Почему молекула  $\text{NO}$  неспособна образовывать димеры?
14. Описать строение комплексного иона  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ . Указать донор 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 донор и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
16. Как объясняет метод валентных связей строение комплексов состава  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^\circ$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$ ?. Определить формы комплексных ионов.
17. Каков механизм образования донорно-акцепторной связи?
18. Какие орбитали использованы для образования связей в ионах  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ? Показать пространственное строение этих ионов.
19. Из элементов  $\text{P}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Fe}$  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. Молекула ацетилена  $\text{HC} \equiv \text{CH}$  плоская, углы между связями C-H и связью C – C равны  $120^\circ$ . Описать химические связи в молекуле ацетилена. Какие орбитали использованы для образования этих связей?
22. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{HJ}$ ? Как это сказывается на их свойствах.
23. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_4$ ? Как это сказывается на их свойствах.
24. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ? Как это сказывается на их свойствах.
25. Как объясняет метод валентных связей 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  $\text{ClO}_3$  способна образовывать димеры?
27. Описать строение комплексного иона  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ . Указать донор и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
28. Как объясняет метод валентных связей 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 и ионах  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ? Показать их строение.
30. Описать строение комплексного иона  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Указать донор и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
31. Как объясняет метод валентных связей строение комплексов состава  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{+3}$ ,  $[\text{AuCl}_4]^\circ$ ,  $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{-2}$ ?
32. Как объясняет метод валентных связей 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  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ? Показать строение этих ионов.
35. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CCl}_4$ ?
36. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_4$ ?
37. По величинам относительных электроотрицательностей указать,

- в каких хлоридах связь элемент-хлор будет носить более ионный характер:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ .
38. Сопоставить степень ионности связи по величинам относительных электроотрицательностей в молекулах  $\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{OF}_2$ .
  39. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких веществах связь между элементами будет носить более ионный характер:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CJ}_4$ ,  $\text{Br}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{HI}$ .
  40. По величинам относительных электроотрицательностей указать, в каких веществах связь между элементами будет носить более ионный характер:  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HF}$ .
  41. Сопоставить степень ионности связи по величинам относительной электроотрицательностей в молекулах  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{MgF}_2$ .
  42. Из элементов  $\text{B}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{S}$  выбрать те, которые могут быть донорами электронной пары и те, которые могут быть ее акцепторами при образовании донорно-акцепторной связи.
  43. Молекула этилена  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$  плоская, углы между связями  $\text{C-H}$  и связью  $\text{C-C}$  равны  $120^\circ$ . Описать химические связи в молекуле этилена. Какие орбитали участвуют в образовании этих связей?
  44. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CCl}_4$ ? Как это сказывается на их свойствах?
  45. Почему молекула  $\text{NO}_2$  способна образовывать димеры?
  46. Описать строение комплексного иона  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ . Указать донор и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
  47. Как объясняет метод валентных связей строение комплексов состава  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^\circ$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$ ?
  48. Каков механизм образования донорно-акцепторной связи?
  49. Какие орбитали использованы для образования связей в ионах:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ? Показать их пространственное строение.
  50. Из элементов  $\text{Al}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Se}$  выбрать те, которые могут быть донорами электронной пары, и те, которые могут быть ее акцепторами при образовании донорно-акцепторной связи.
  51. Молекула ацетилена  $\text{HC} \equiv \text{CH}$  плоская, углы между связями  $\text{C-H}$  и связью  $\text{C} - \text{C}$  равны  $120^\circ$ . Описать химические связи в молекуле ацетилена. Какие орбитали использованы для их образования?
  52. Какие из перечисленных жидкостей ассоциированы за счет образования водородных связей:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_4$ ? Как это сказывается на их свойствах.
  53. Почему молекула  $\text{ClO}_3$  способна образовывать димеры?
  54. Описать строение комплексного иона  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ . Указать донор и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.

55. Как объясняет метод валентных связей 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  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ? Показать их пространственное строение.
57. Описать строение комплексного иона  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Указать донор и акцепторы. Определить тип гибридных орбиталей и показать пространственное строение этого иона.
58. Как объясняет метод валентных связей строение комплексов состава  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$ ?
59. Каков механизм образования связей обменного типа (привести 3 примера)?
60. Какие орбитали использованы для образования связей в ионах  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ? Показать их пространственное строение.
61. Как объясняет метод валентных связей строение комплексов состава  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$ ?
62. Молекулы  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{BF}$  являются изoeлектронными. Нарисовать энергетические диаграммы, указать валентность N, C, B.
63. Чем объяснить укорочение связей O – O в частицах по ряду:  

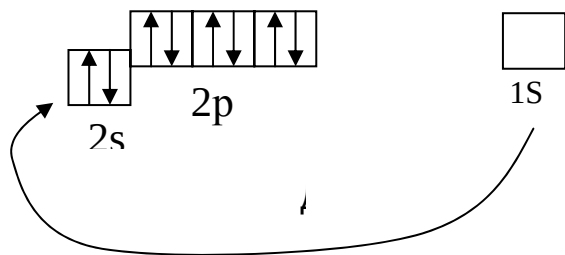
|                     |                  |                |                   |
|---------------------|------------------|----------------|-------------------|
| $\text{O}_2^{2-}$ , | $\text{O}_2^-$ , | $\text{O}_2$ , | $\text{O}_2^{2+}$ |
| 1,49                | 1,26             | 1,21           | 1,12              |
64. Какая из частиц  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}^+$  или  $\text{CO}^-$  характеризуется более высокой энергией связи? Объяснить, почему.
65. Показать невозможность существования следующих частиц;  $\text{Ne}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{Mg}_2$ ,  $\text{Ca}_2$  с помощью метода молекулярных орбиталей.
66. Описать электронные структуры молекул  $\text{J}_2$ ,  $\text{P}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ . Какова кратность связи каждой из указанных молекул?
67. Объяснить с помощью метода молекулярных орбиталей, почему отрыв одного электрона от молекулы  $\text{CO}$  приводит к ослаблению связи, а от молекулы  $\text{NO}$  к ее упрочнению.
68. В какой из частиц энергия связи C–N будет наибольшей,  $\text{CN}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CN}^+$ ? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
69. В какой из частиц  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}^+$ ,  $\text{NF}$ ,  $\text{NF}^+$  энергия связи между атомами будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
70. Как с помощью метода молекулярных орбиталей можно объяснить сходство в свойствах  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ ?
71. Используя энергетические диаграммы частиц  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{2+}$ , показать, какая из них характеризуется максимальной прочностью связи O–O.
72. Объяснить с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей изменение энергии диссоциации молекул в ряду  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ .

73. Почему устойчив молекулярный азот? Какова кратность связи в молекуле  $N_2$ . Ответ мотивировать с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей.
74. Почему устойчив оксид углерода (II)? Ответ мотивировать с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей.
75. Как метод молекулярных орбиталей объясняет 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 метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Какая из молекул характеризуется большей кратностью связи?
77. Как метод МО объясняет то, что в молекулярном ионе  $O_2^{2+}$  энергия связи отличается от энергии связи в молекуле  $O_2$ ?
78. Описать электронное строение молекул NO и CN с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Какая из молекул характеризуется большей кратностью связи?
79. Какая из частиц  $N_2$ ,  $N_2^+$  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:  $[CN]^-$ ,  $N_2$ , NO, BN. Какова кратность связи каждой из указанных молекул?
82. Объяснить с помощью метода молекулярных орбиталей, почему отрыв одного электрона от молекулы CO приводит к ослаблению связи, а от молекулы NO к ее упрочнению.
83. В какой из частиц CN,  $CN^-$ ,  $CN^+$  энергия связи C–N будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
84. В какой из частиц CF,  $CF^+$ , NF,  $NF^+$  энергия связи между атомами будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
85. Как с помощью метода молекулярных орбиталей можно объяснить сходство в свойствах  $N_2$  и CO?
86. Используя энергетические диаграммы частиц  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2$ ,  $O_2^{2+}$ , показать, какая из них характеризуется минимальной прочностью связи O–O.
87. Объяснить с позиций ММО и МВС изменение энергии диссоциации молекул в ряду  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ .
88. Почему устойчив молекулярный азот? Какова кратность связи в молекуле  $N_2$ ? Ответ мотивировать с позиций ММО и МВС.
89. Почему устойчив оксид углерода (II)? Ответ мотивировать с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей.
90. Молекулы  $N_2$ , CO, BF являются изоэлектронными. Нарисовать энергетические диаграммы, указать валентность N, C, B.
91. Чем объяснить укорочение связей O – O в частицах по ряду:

|                      |                   |                 |                      |
|----------------------|-------------------|-----------------|----------------------|
| $O_2^{2-}$ ,<br>1,49 | $O_2^-$ ,<br>1,26 | $O_2$ ,<br>1,21 | $O_2^{2+}$ ,<br>1,12 |
|----------------------|-------------------|-----------------|----------------------|

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 метода молекулярных орбиталей, почему отрыв одного электрона от молекулы  $CO$  приводит к ослаблению связи, а от молекулы  $NO$  к ее упрочнению.
96. В какой из частиц энергия связи  $C-N$  будет наибольшей,  $CN$ ,  $CN^-$   $CN^+$ ? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
97. В какой из частиц  $CF$ ,  $CF^+$ ,  $NF$ ,  $NF^+$  энергия связи между атомами будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
98. Как с помощью метода молекулярных орбиталей можно объяснить сходство в свойствах  $N_2$  и  $CO$ ?
99. Используя энергетические диаграммы частиц  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2$ ,  $O_2^{2+}$ , 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  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ .
101. Почему устойчив молекулярный азот? Какова кратность связи в молекуле  $N_2$ . Ответ мотивировать с позиций ММО и МВС.
102. Почему устойчив оксид углерода (II)? Ответ мотивировать с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей.
103. Как метод молекулярных орбиталей объясняет то, что в молекулярном ионе  $F_2^{2+}$  энергия связи больше, чем в молекуле  $F_2$ ?
104. Описать электронное строение молекул  $CO$  и  $CN$  с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Какая из молекул характеризуется большей кратностью связи?
105. Как ММО объясняет то, что в молекулярном ионе  $O_2^{2+}$  энергия связи отличается от энергии связи в молекуле  $O_2$ ?
106. Описать электронное строение молекул  $NO$  и  $CN$  с позиций ММО и МВС. Какая из них характеризуется большей кратностью связи?
107. Какая из частиц  $N_2$ ,  $N_2^+$  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 метода молекулярных орбиталей, 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<sup>-</sup>, CN<sup>+</sup> энергия связи C–N будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
112. В какой из частиц CF, CF<sup>+</sup>, NF, NF<sup>+</sup> энергия связи между атомами будет наибольшей? Ответ подтвердить энергетическими диаграммами.
113. Как с помощью метода молекулярных орбиталей можно объяснить сходство в свойствах N<sub>2</sub> и CO?
114. Используя энергетические диаграммы частиц O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>2+</sup>, показать, какая из них характеризуется минимальной прочностью связи O–O.
115. Объяснить с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей изменение энергии диссоциации молекул в ряду F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.
116. Почему устойчив молекулярный азот? Какова кратность связи в молекуле N<sub>2</sub>? Ответ мотивировать с позиций ММО и МВС.
117. Почему устойчив оксид углерода (II)? Ответ мотивировать с позиций метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей.
118. На основании чего можно сделать вывод между плоскостной и пирамидальной молекулами BF<sub>3</sub> и NF<sub>3</sub>.
119. Сравнить строение и пространственную структуру SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.
120. Сравнить строение и пространственную структуру SiO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.
121. Как влияет переход N<sub>2</sub>→N<sub>2</sub><sup>+</sup> и O<sub>2</sub>→O<sub>2</sub><sup>+</sup> на кратность и энергию связи образующегося молекулярного иона сравнительно с нейтральной молекулой.
122. Как и какие свойства молекул и 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<sub>2</sub><sup>+</sup> и невозможность существования аналогичной молекулы He<sub>2</sub>.
125. Составить энергетическую диаграмму молекул гидридов: LiH, CaH<sub>2</sub> (ММО).
126. Составить энергетическую диаграмму молекул гидридов: NaH, BaH<sub>2</sub> (ММО).



## 6. Растворы электролитов

Понятие о сильных и слабых электролитах связано с процессом растворения, который является промежуточным между химической реакцией и обычным механическим смешением веществ. Смешивание это самопроизвольный процесс диффузии молекул растворяемого вещества в растворитель и их равномерное распределение там.

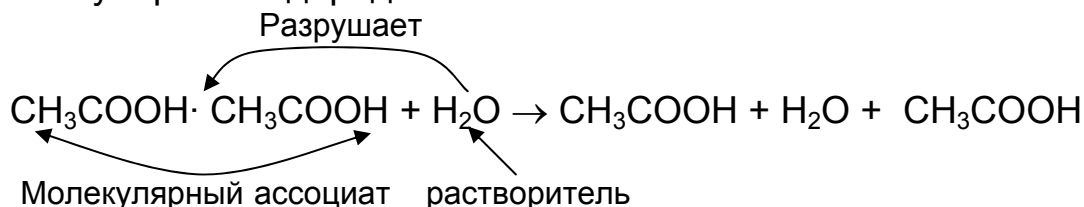
При смешении происходит взаимодействие растворяемого вещества и растворителя, называемое, в общем случае, **сольватацией**. При использовании в качестве растворителя воды – **гидратацией**. Продукты взаимодействия при растворении называются, соответственно, **сольватами или гидратами**.

В ходе растворения протекают 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).

**ПРИМЕР:** молекулы 100 % уксусной кислоты представляют собой ассоциаты, состоящие из двух частиц, связанных силами межмолекулярной водородной связи.



Эта стадия требует затрат энергии, поэтому, как правило, сопровождается поглощением тепла (процесс эндотермический  $\Delta H^\circ_f > 0$ ). В зависимости от агрегатного состояния 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.

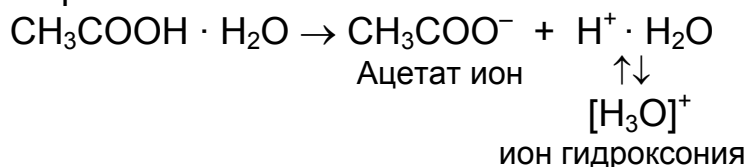
Образование сольватов – это вторая стадия растворения, в ходе которой образуется новый ассоциат между веществом и растворителем – сольват (гидрат).

Поскольку 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 водные растворы сахаров, эфиров, 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 ( $\alpha$ ), которая определяется отношением числа ионов, подвергшихся диссоциации, к общему числу растворенных молекул. Поскольку ионы образуются только в ходе реакции диссоциации, их количество можно обозначить как количество прореагировавших частиц в единице объема  $\Delta C$ , моль/л, а число растворенных молекул как  $C_{\text{исх}}$ , тогда  $\alpha = \Delta C / C_{\text{исх}}$ .

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

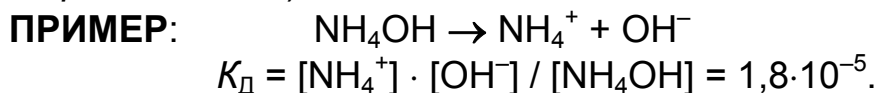
$$C_{\text{исх}} = [C] + \Delta C,$$

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  $\Delta C = C_{\text{исх}}$ , 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  $\alpha \ll 1$  ( $\sim 0,001$ ).

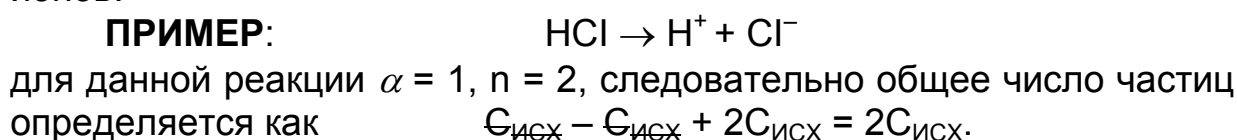
Реакция диссоциации слабого электролита – это равновесный процесс, поэтому все слабые электролиты принято характеризовать константой равновесия, которая для водных растворов разбавленных электролитов называется **константой диссоциации** ( $K_d$ ). Значения констант диссоциации разбавленных водных растворов слабых кислот и оснований приводятся в справочниках химика (см. также, Приложение 4).



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  $\sim 10^{-1}$  соответствуют электролитам средней силы, к ним относят, например, водные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

## 6.1. 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 непродиссоциировавших ионов и общего числа ионов:  $[C] + n \cdot \Delta C = C_{\text{исх}} - \alpha C_{\text{исх}} + n \cdot \alpha C_{\text{исх}}$ , где  $n$  – количество ионов.



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.

В результате такого соседства между новыми ассоциатами могут

возникнуть новые взаимодействия и, следовательно, новые частицы. При определении общих свойств растворов, таких, как температура кипения или замерзания, оказывается, что истинное значение концентрации электролита в растворе отличается от теоретического. Это значение было названо **активностью ионов** ( $a$ ).

**Активность ионов** сильного электролита пропорциональна моляльной концентрации растворенного вещества, а в сильнораз-

бавленных 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  $\gamma$  - коэффициент пропорциональности, зависящий от силы взаимодействия ионов в растворе сильного электролита, называемый **коэффициентом активности**.

Сила межоионного взаимодействия, в свою очередь, определяется показателем **ионной силы** раствора ( $\mu$ ) и зависит от концентрации всех присутствующих ионов и их валентности ( $z_i$ ).

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

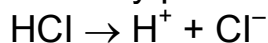
Зависимость между коэффициентом активности и ионной силой раствора имеет вид

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

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:

- 1) Сильноразбавленные растворы имеют ионную силу  $\mu < 0,001$ , следовательно, при расчете коэффициента активности  $\gamma$  можно пренебречь знаменателем:  $\lg \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{M}$ , 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:



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

Для трехионных растворов, таких как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  и т.п., ионная сила равна трем концентрациям:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$$\mu = \frac{1}{2} (2 \cdot C_{M \text{H}^+} \cdot 1^2 + C_{M \text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2) = 3 C_{M \text{H}_2\text{SO}_4}.$$

Для четырехионных растворов, таких как  $\text{AlCl}_3$ , ионная сила равна шести концентрациям:  $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$

$$\mu = \frac{1}{2} (3 \cdot C_{M \text{Cl}^-} \cdot 1^2 + C_{M \text{Al}^{3+}} \cdot 3^2) = 6 C_{M \text{AlCl}_3}.$$

Для бинарных двухзарядных электролитов, подобных  $\text{CuSO}_4$ , 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.

Расчеты активности ионов, ионной силы и коэффициента активности для смешанных систем сильных электролитов приводятся, также, в разделе «Произведение растворимости».

**ПРИМЕР:** Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,08 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , содержащем кроме того, 0,06 М  $\text{HCl}$ .

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

Находим коэффициенты активности ионов:

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

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

Откуда активность ионов составляет:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,08 \cdot 0,19 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л, } a_{\text{H}^+} = 0,06 \cdot 0,67 = 4 \cdot 10^{-2},$$

$$a_{\text{Cl}^-} = (0,08 \cdot 2 + 0,06) \cdot 0,67 = 1,5 \cdot 10^{-1}.$$

#### ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 6.1

1. Рассчитать активную концентрацию хлорида кальция в водном растворе, содержащем 0,925 г  $\text{CaCl}_2$  в 500 г воды.
2. Определить средний коэффициент активности ионов серебра в водном растворе, в котором в 1000 г воды растворено 0,01 моля  $\text{AgNO}_3$ .
3. Рассчитать ионную силу раствора и активность ионов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моляльная концентрация которого равна 0,03 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. Определить ионную силу раствора, содержащего 1,5 г  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  в 250 г воды.
5. Вычислить значение активности ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в 0,01 М растворе  $\text{K}_3\text{PO}_4$ .
6. Найти приближенные значения коэффициентов активности ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  в растворе с ионной силой 0,0001.
7. Вычислить активность ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в 0,05 М растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , содержащем, кроме того, 0,05 моль/л  $\text{HNO}_3$ .
8. Вычислить ионную силу и активность ионов в 1 %-м растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
9. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,12 Н растворе  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащем, кроме того, 0,01 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
10. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,1 %-м (по массе) растворе  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Плотность раствора принять равной единице.
11. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л  $\text{MgSO}_4$  и 0,01 моль/л  $\text{BaCl}_2$ .
12. Рассчитать активность иона водорода в 0,005 Н растворе  $\text{HCl}$ , содержащем, кроме того, 0,2 моль/л  $\text{NaCl}$ .

13. Рассчитать активную концентрацию фосфата натрия в водном растворе, содержащем 0,4 г  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 200 г  $\text{H}_2\text{O}$ .
14. Вычислить активные концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в растворе, содержащем 0,02 моля  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и 0,02 моля  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в 1000 г воды.
15. Вычислить значения  $a$  и  $\mu$   $\text{OH}^-$  в 0,01 Н  $\text{NaOH}$ , считая  $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,8$ .
16. Определить средний коэффициент активности ионов  $\text{OH}^-$  в растворе, содержащем 1,0 г  $\text{NaOH}$  в 150 г  $\text{H}_2\text{O}$ .
17. Определить средний коэффициент активности ионов сульфата хрома в водном растворе, молярная концентрация которого 0,01 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .
18. Вычислить активные концентрации сульфата меди и сульфата калия в растворе, содержащем 1,3 г  $\text{CuSO}_4$  и 0,5 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в 500 г воды.
19. Вычислить ионную силу растворов и активность ионов; а) 0,05 М  $\text{AgNO}_3$ ; б)  $1,3 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{BaCl}_2$ ; в)  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{MgSO}_4$ .
20. В 1 л раствора содержится по 0,01 моля  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Вычислить ионную силу раствора и активность ионов. Как изменятся  $\mu$  и активность ионов после добавления к раствору 1 л воды?
21. Чему равна активность ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в растворе, содержащем 0,5 г  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и 0,2 г  $\text{AgNO}_3$  в 500 г  $\text{H}_2\text{O}$ ?
22. Раствор содержит  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , соответственно, в количестве 0,005, 0,001 и 0,0005 моля в 500 г воды. Рассчитать активную концентрацию каждого из электролитов в этом растворе.
23. Определить средний коэффициент активности ионов сульфата хрома в водном растворе, молярная концентрация которого 0,3 моль/л.
24. Рассчитать активную концентрацию хлорида магния в водном растворе, содержащем 0,3 г  $\text{MgSO}_4$  в 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .
25. Рассчитать активность иона водорода в 0,005 Н растворе  $\text{HNO}_3$ , содержащем, кроме того, 0,1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ .
26. Определить ионную силу раствора, содержащего 0,4 моль/л  $\text{AlCl}_3$ , 0,3 моль/л  $\text{CuCl}_2$ , 0,2 моль/л  $\text{ZnSO}_4$ , 0,1 моль/л  $\text{CuCl}_2$ .
27. Найти приближенные значения коэффициентов активности ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в растворе с ионной силой 0,0001.
28. Вычислить ионную силу и активность ионов в 2 %-м  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .
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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
30. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,1 %-м (по массе) растворе  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ . Плотность раствора принять равной единице.
31. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,02 моль/л  $\text{MgSO}_4$  и 0,03 моль/л  $\text{BaCl}_2$ .
32. Рассчитать активность иона водорода в 0,005Н растворе  $\text{HCl}$ , содержащем, кроме того, 0,2 моль/л  $\text{NaCl}$ .
33. Рассчитать активную концентрацию фосфата натрия в водном растворе, содержащем 0,3 г  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 200 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

34. Вычислить активные концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в растворе, содержащем 0,02 моля  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и 0,02 моля  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в 3000 г воды.
35. Вычислить значения  $a$  и  $\mu$   $\text{OH}^-$  в 0,02 Н NaOH, считая  $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,8$ .
36. Определить средний коэффициент активности ионов  $\text{OH}^-$  в растворе, содержащем 4,0 г NaOH в 350 г  $\text{H}_2\text{O}$ .
37. Определить средний коэффициент активности ионов сульфата хрома в водном растворе, моляльная концентрация которого 0,04 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .
38. Вычислить активность ионов сульфата меди и сульфата калия в растворе, содержащем 1,3 г  $\text{CuSO}_4$  и 0,5 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 500 г воды.
39. Вычислить активность ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в 0,07 М растворе  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , содержащем, кроме того, 0,05 моль/л  $\text{HNO}_3$ .
40. Раствор содержит  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ , HI,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , соответственно, в количестве 0,005, 0,001 и 0,0005 моля в 500 г воды. Рассчитать активную концентрацию каждого из электролитов в этом растворе
41. Вычислить ионную силу растворов и активность ионов; а) 0,02 М  $\text{AgNO}_3$ ; б)  $1,8 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{CaCl}_2$ ; в)  $4,0 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{MgSO}_4$ .
42. Рассчитать активную концентрацию фосфата натрия в водном растворе, содержащем 0,4 г  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 300 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 6.2. Слабые электролиты

Сила электролитов определяется величиной степени диссоциации  $\alpha$ . Для слабого электролита это значение много меньше единицы, поэтому в растворе устанавливается равновесие между ионами и молекулами растворенного вещества.

К слабым электролитам можно отнести некоторые кислоты: уксусную –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , угольную –  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , сероводородную –  $\text{H}_2\text{S}$ , сернистую –  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , азотистую –  $\text{HNO}_2$ , ортофосфорную –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.; основания, образованные р- и d-элементами, а также гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  и воду.

Для подобных электролитов можно составить уравнение электролитической диссоциации, например:



Равновесные концентрации этих частиц можно представить, как  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  и выразить их через величину степени диссоциации:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{исх}} - \alpha \cdot C_{\text{исх}}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$  и равны концентрациям веществ, вступивших в реакцию, то есть  $\Delta C = \alpha \cdot C_{\text{исх}}$ .

Подставив эти значения в выражение для расчета константы равновесия или диссоциации, получим:

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

Если электролит очень слабый, то есть его константа диссоциации менее 0,001, то отношение его исходной концентрации к величине константы  $C_{исх} / K_d$  будет больше либо равно 100. В этом случае величиной степени диссоциации в знаменателе можно пренебречь, и зависимость степени диссоциации от концентрации растворенного электролита примет вид

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_{исх}}}.$$

Данное выражение носит название «Закон разбавления Оствальда». Его суть заключается в том, что *при разбавлении раствора слабого электролита в 100 раз степень диссоциации возрастает в 10 раз.*

Если же отношение  $C_{исх} / K_d < 100$ , то есть электролит средней силы, то упростить выражение  $K_d = \alpha^2 \cdot C_{исх} / (1 - \alpha)$  нельзя, а рассчитывать величину  $\alpha$  необходимо по квадратному уравнению

$$\alpha^2 \cdot C_{исх} + K_d \cdot \alpha - K_d = 0.$$

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

$[CH_3COO^-] = [H^+] = \alpha \cdot C_{исх}$ , а  $[CH_3COOH] = C_{исх} - \alpha \cdot C_{исх} = C_{исх} - [H^+]$ , следовательно  $K_d = [H^+]^2 / (C_{исх} - [H^+])$ .

Для слабого основания вместо концентрации ионов водорода в формуле будет стоять концентрация гидроксильных групп.

В случае очень слабого электролита, то есть при  $C_{исх} / K_d > 100$ , выражение можно упростить, так как концентрация ионов водорода окажется малой по сравнению с единицей:  $K_d = [H^+]^2 / C_{исх}$ , откуда

$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot C_{исх}}.$$

Для электролита средней силы, расчет  $[H^+]$  будет производиться по квадратному уравнению:

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

## ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 6.2

1. Найти степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени в 0,1 М растворе.
2. Вычислить степень диссоциации гидроксида аммония в 1 Н растворе, если в 1 л этого раствора содержится  $6,045 \cdot 10^{23}$  растворенных частиц.
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 HCN? Сколько моль ионов  $CN^-$  содержится в 1,5 л указанного раствора?
6. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов  $OH^-$  в 0,1 Н  $NH_4OH$ .
7. Вычислить степень диссоциации азотистой кислоты в ее 0,01 М растворе и концентрацию ионов водорода.
8. В растворе бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  концентрация ионов водорода  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Вычислить концентрацию этого раствора (моль/л; г/л), если  $K_d = 6,1 \cdot 10^{-5}$ .
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/см<sup>3</sup>).
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 и значение  $pK$ .
17. Степень диссоциации угольной кислоты  $H_2CO_3$  по первой ступени в 0,1 Н растворе равна  $2,11 \cdot 10^{-3}$ . Вычислить  $K_1$ .
18. Чему равна концентрация ионов водорода в водном растворе муравьиной кислоты, если  $\alpha = 0,03$  ?
19. Вычислить  $[H^+]$  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  $[H_2PO_4^-]$  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  $\text{HNO}_2$   $[\text{H}^+] = 0,0068$  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 концентрацию раствора в моль/л и г/л ( $K_{\text{д}} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ ).
25. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  в  $10^{-6}$  Н  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
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  $\text{OH}^-$  в  $10^{-6}$  Н  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .
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 водородных ионов  $\text{H}^+$  в 0,1 Н  $\text{HSCN}$ ? Сколько моль ионов  $\text{SCN}^-$  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  $\text{H}^+$  в 0,6 %-м растворе муравьиной кислоты ( $\rho = 1,0$  г/см<sup>3</sup>).
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 водородных ионов  $\text{H}^+$  в этих растворах?
35. Найти степень диссоциации хлорноватистой кислоты 0,01 Н растворе. Какова концентрация водородных ионов  $\text{H}^+$  в растворе?
36. Степень диссоциации одноосновной кислоты в 0,1 Н растворе равна 0,05. Определить значения  $K_{\text{д}}$  и  $pK_{\text{д}}$  кислоты.
37. Степень диссоциации двухосновной кислоты по первой ступени в 0,05 Н растворе равна  $4 \cdot 10^{-3}$ . Вычислить  $K_1$  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  $\text{OH}^-$  в  $10^{-6}$  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 моля ацетата натрия?

### 6.3. Ионное произведение воды

Вода – слабый электролит, поскольку величина ее константы диссоциации составляет  $1,8 \cdot 10^{-16}$ .



$K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$ , где  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = 1000 / 18 \approx 55,6$  моль/л. Следовательно  $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}$ , это произведение называется **ионным произведением воды** ( $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ).

При отсутствии в воде посторонних примесей концентрация ионов водорода оказывается равной концентрации гидроксильных групп и составляет  $10^{-7}$ . Такая среда считается нейтральной.

Принято  $-\lg [\text{H}^+] = \text{pH}$  – называть **показателем кислотности** среды, а  $-\lg [\text{OH}^-] = \text{pOH}$  – называть **показателем щелочности**. В *нейтральной среде* оба показателя одинаковы и равны  $-\lg 10^{-7} = 7$ .

Если в растворе  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , то  $\text{pH} < 7$  – среда считается кислой.

Если в растворе  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ , то  $\text{pH} > 7$  – среда считается щелочной. Сумма этих показателей  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

#### ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 6.3

1. Вычислить  $[\text{H}^+]$  и pH растворов, если концентрации ионов  $\text{OH}^-$  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 12. Вычислить pH полученного раствора.
3. Найти значения pH и  $[\text{H}^+]$  в водных растворах, в которых концентрация  $\text{OH}^-$ -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  $\text{HNO}_3$ . Плотность раствора и степень диссоциации считать равными единице.
7. Как изменится концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов, если pH раствора понизится с 8 до 5; увеличится от 3 до 9?
8. Найти молярную концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов в водных растворах, в которых концентрация ионов  $\text{H}^+$  (в моль/л) равна:  $10^{-3}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-12}$ .

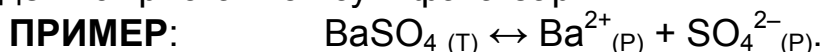
9. Определить  $[H^+]$  и pH раствора, в 3 л которого содержится  $0,76 \cdot 10^{-3}$  молей гидроксид-ионов.
10. Вычислить pH раствора, полученного добавлением 0,8 л воды к 2,5 л азотной кислоты с pH 2.
11. Как изменится pH раствора после добавления к 300 мл 0,3 Н раствора  $Ca(OH)_2$  200 мл воды?
12. Вычислить  $[H^+]$  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  $[H^+]$  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  $[H^+]$  и pH 0,01 %-го раствора  $HNO_3$ . Плотность раствора и степень диссоциации считать равными 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  $7,6 \cdot 10^{-3}$  молей 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  $H_2SO_4$ . Плотность раствора и степень диссоциации считать равными единице.
27. Как изменится концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов, 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  $5,6 \cdot 10^{-3}$  молей 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 54,3 мл 98%-го раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) в 5 л воды. Диссоциацию кислоты в растворе считать полной, а плотность полученного раствора равной  $1 \text{ г/см}^3$ .
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 0,1М раствора HCl и 100 мл 0,2М 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  $[H^+]$ , pH и pOH 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 объема 10 л.
39. Вычислить  $[H^+]$  и pH 0,005 %-го раствора  $HNO_3$ . Плотность раствора и степень диссоциации считать равными единице.
40. Как изменится концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов, если pH раствора понизится с 8 до 5; увеличится от 3 до 9?
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?

#### 6.4. Произведение растворимости

Понятие произведения растворимости связано с процессами растворения малорастворимых веществ, растворимость, а следовательно и концентрация которых в растворе чрезвычайно мала, менее  $10^{-2}$  моль/л. Подобные растворы, как правило, насыщенные, то есть процесс растворение  $\leftrightarrow$  кристаллизация является равновесным и обратимым. Добавление избытка кристаллического сульфата бария в раствор не увеличит количество ионов. Кроме

того, изменение термодинамических условий (охлаждение), наоборот, может привести к смещению равновесия влево, то есть к осаждению кристаллов сульфата бария.



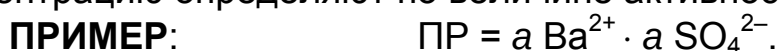
Это означает, что данное вещество может перейти в раствор только в виде ионов и не существует в растворе в виде молекул.

Константа равновесия для такого процесса будет определяться только концентрацией растворенной фазы и не зависит от концентрации твердого вещества.

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

Такая константа называется произведением растворимости. Величина произведения растворимости это постоянная величина для данного малорастворимого соединения в его насыщенном растворе при конкретной температуре (см. Приложение 5).

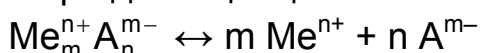
Поскольку в растворе присутствуют только ионы, то растворы малорастворимых солей называют сильными электролитами, а их концентрацию определяют по величине активности ионов.



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 называют предельную концентрацию вещества в составе растворителя, которая может раствориться при данных термодинамических условиях* (обычно в справочных пособиях в г/100 г растворителя, в задачах моль/л).

Растворимость определяется числом ионов, на которые распадается вещество при диссоциации.



$$a \text{Me}^{n+} = [\text{Me}^{n+}] = m S; \quad a \text{A}^{m-} = [\text{A}^{m-}] = n S,$$

Таким образом, величину ПР можно выразить как

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

Следовательно:

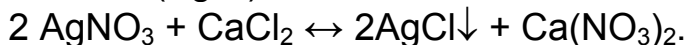
- 1) для двухионного вещества:  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{ПР} = S \cdot S = S^2$ .
  - 2) для трехионного вещества:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ПР} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$ .
  - 3) для четырехионного вещества:  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ПР} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$ .
  - 4) для пятиионного вещества:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{ПР} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5$ .
- 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  $ПР > [Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$  – осадка не образуется,
- 2) если  $ПР < [Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$  – осадок выпадет,
- 3) если  $ПР = [Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$  – раствор насыщенный.

**ПРИМЕР:** Определить, выпадет ли осадок хлорида серебра в системе, приготовленной путем сливания равных объемов 0,001 М  $AgNO_3$  и 0,02 М  $CaCl_2$ ,  $ПР(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ .



- 1) Поскольку сливаем равные объемы, то концентрация каждого вещества уменьшается в 2 раза.
- 2) Определяем ионную силу раствора:  

$$\mu = \frac{1}{2} (2 \cdot C_{Ag^+} \cdot 1^2 + 2 \cdot C_{NO_3^-} \cdot 1^2 + C_{Ca^{+2}} \cdot 2^2 + 2 \cdot C_{Cl^-} \cdot 1^2) =$$

$$= \frac{1}{2} (2 \cdot 0,0005 + 2 \cdot 0,0005 + 0,01 \cdot 4 + 2 \cdot 0,01) = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,032 = 0,032.$$
- 3) Определяем коэффициенты активности для каждого иона малорастворимой соли  $\gamma$ , при этом заметим, что для ионов серебра, нитрата и хлора, эти значения будут одинаковы, так как одинакова их валентность:

$$\lg a_{Ag^+} = -\frac{0,5 \cdot 1^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \quad \text{откуда} \quad \gamma \approx 0,84;$$

- 4) Определяем активность

$$a_{Ag^+} = \gamma_{Ag^+} \cdot C_{Ag^+} = 0,84 \cdot 2 \cdot 0,0005 = 0,00084 \text{ моль/л};$$

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} \cdot C_{Cl^-} = 0,84 \cdot 2 \cdot 0,01 \approx 0,017 \text{ моль/л}.$$

- 5) Определяем  $ПР^1 = 0,00084 \cdot 0,017 = 1,4 \cdot 10^{-5}$ .
- 6) Полученное значение сравниваем с табличным значением  $ПР$ . Величина  $ПР^1 > ПР$ , следовательно, хлорид серебра выпадет в осадок при заданных условиях.

## ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 6.4

### Вычислить растворимость (моль/л):

- |                               |                             |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 1. - иодида меди(I);          | 13. - карбоната бария;      |
| 2. - ортофосфата железа(III); | 14. - карбоната бериллия;   |
| 3. - сульфида ртути;          | 15. - ортофосфата висмута;  |
| 4. - бромида серебра;         | 16. - карбоната кальция;    |
| 5. - ацетата серебра;         | 17. - хромата кальция;      |
| 6. - хлорида серебра;         | 18. - сульфита кальция;     |
| 7. - хлорита серебра;         | 19. - сульфата кальция;     |
| 8. - хлората серебра;         | 20. - оксалата кадмия;      |
| 9. - нитрата серебра;         | 21. - карбоната кобальта;   |
| 10. - оксалата бария;         | 22. - карбоната марганца;   |
| 11. - сульфита бария;         | 23. - сульфида олова(II);   |
| 12. - сульфата бария;         | 24. - ортофосфата алюминия; |

- |                                                     |                              |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|
| 25. - сульфида серебра;                             | 55. - ортофосфата магния;    |
| 26. - роданида серебра;                             | 56. - ортоарсената магния;   |
| 27. - хромата бария;                                | 57. - ортоарсената кобальта; |
| 28. - карбоната бария;                              | 58. - ортофосфата кальция;   |
| 29. - сульфида железа (II);                         | 59. - ортоарсената кальция;  |
| 30. - йодата серебра;                               | 60. - ортофосфата бария;     |
| 31. - сульфида кобальта;                            | 61. - нитрата бария;         |
| 32. - сульфида кадмия;                              | 62. - фторида бария;         |
| 33. - ортоарсената висмута;                         | 63. - ортоарсената бария;    |
| 34. - карбоната кадмия;                             | 64. - сульфата серебра;      |
| 35. - оксалата кальция;                             | 65. - сульфита серебра;      |
| 36. - оксалата меди;                                | 66. - ортофосфата серебра;   |
| 37. - карбоната железа (II);                        | 67. - хромата серебра;       |
| 38. - манганата бария;                              | 68. - дихромата серебра;     |
| 39. - оксалата свинца;                              | 69. - оксалата серебра;      |
| 40. - сульфида меди(II);                            | 70. - карбоната серебра;     |
| 41. - хлорида ртути (I);                            | 71. - ортоарсената серебра;  |
| 42. - сульфида цинка;                               | 72. - бромата бария;         |
| 43. - сульфида висмута;                             | 73. - йодата бария;          |
| 44. - иодида висмута;                               | 74. - йодата кальция;        |
| 45. - сульфида серебра;                             | 75. - йодата меди(II);       |
| 46. - ортофосфата цинка;                            | 76. - йодата никеля(II);     |
| 47. - ортоарсената цинка;                           | 77. - йодида свинца(II);     |
| 48. - ортофосфата стронция;                         | 78. - фторида стронция;      |
| 49. - сульфида сурьмы;                              | 79. - йодида олова(II);      |
| 50. - ортофосфата свинца(II);                       | 80. - фторида кальция;       |
| 51. - хлорида свинца(II);                           | 81. - дифосфата бария;       |
| 52. - роданида свинца(II);                          | 82. - сульфида висмута;      |
| 53. - ортоарсената свинца(II);                      | 83. - фторида магния;        |
| 54. - бромида свинца(II);                           | 84. - фторида свинца(II);    |
| 85. - роданида серебра в 0,1 М роданиде натрия;     |                              |
| 86. - йодата серебра в 0,2 М нитрате серебра;       |                              |
| 87. - карбоната бария в 0,1 М хлориде бария;        |                              |
| 88. - сульфида серебра в 0,1 М нитрате серебра;     |                              |
| 89. - фосфата алюминия в 0,1 М хлориде алюминия;    |                              |
| 90. - хромата бария в 1 М нитрате бария;            |                              |
| 91. - манганата бария в 0,2 М манганате калия;      |                              |
| 92. - дифосфата бария в 0,5 М нитрате бария;        |                              |
| 93. - ортоарсената висмута в 0,1 М нитрате висмута; |                              |
| 94. - манганата бария в 1 М хлориде бария;          |                              |
| 95. - йодида висмута в 0,3 М иодиде натрия;         |                              |
| 96. - сульфида висмута в 0,1 М нитрате висмута;     |                              |
| 97. - оксалата кальция в 0,5 М хлорида кальция;     |                              |
| 98. - карбоната кадмия в 0,3 М хлориде кадмия;      |                              |

99. - сульфида кадмия в 0,1 М нитрате кадмия;
- 100.- карбоната кобальта в 0,4 М хлориде кобальта;
- 101.- сульфида кобальта в 0,1 М нитрате кобальта;
- 102.- сульфида меди в 1 М сульфате меди;
- 103.- иодида меди (I) в 0,1 М иодиде калия;
- 104.- карбоната железа в 0,2 М сульфате железа (II);
- 105.- сульфида железа (II) в 0,2 М сульфате железа (II);
- 106.- ортофосфата железа (II) в 0,1 М хлорида железа (II);
- 107.- хлорида ртути(I) в 0,1 М соляной кислоте;
- 108.- оксалата марганца в 0,1 М хлориде марганца;
- 109.- хромата свинца(II) в 0,5 М хромате калия;
- 110.- карбоната марганца в 0,1 М нитрате марганца;
- 111.- карбоната никеля(II) в 0,1 М сульфате марганца;
- 112.- йодата никеля(II) в 0,4 М сульфате никеля(II);
- 113.- бромид свинца(II) в 0,1 М перхлорате свинца(II);
- 114.- хромата стронция в 0,5 М хромате калия;
- 115.- оксалата цинка в 0,5 М оксалате калия;
- 116.- карбоната никеля(II) в 0,4 М карбонате калия;
- 117.- сульфата кальция в 0,4 М сульфате калия;
- 118.- фторида кальция в 0,1 М фторида кадмия;
- 119.- карбоната меди(II) в 0,1 М карбонате натрия;
- 120.- йодата серебра в 0,1 М йодате цезия;
- 121.- фторида бария в 0,1 М фторида натрия;
- 122.- карбоната кальция в 0,3 М карбонате натрия;
- 123.- ортофосфата магния в 0,3 М ортофосфате натрия;
- 124.- сульфата свинца(II) в 0,1 М нитрате свинца(II);
- 125.- сульфата стронция в 0,1 М бромиде стронция;
- 126.- сульфида марганца в 0,2 М сульфате марганца.

**Выпадает ли осадок при сливании:**

- 127.- 0,3 л  $10^{-6}$  М нитрата серебра и 0,7 л  $10^{-6}$  М бромида калия;
- 128.- 0,5 л  $10^{-6}$  М нитрата серебра и 1 л  $10^{-5}$  М бромида калия;
- 129.- равных объемов  $10^{-4}$  М нитрата серебра и  $10^{-4}$  М хромата калия;
- 130.- 0,5 л  $10^{-5}$  М нитрата серебра и 1 л  $10^{-5}$  М роданида натрия;
- 131.- 0,2 л  $10^{-4}$  М нитрата серебра и 0,8 л  $10^{-4}$  М оксалата калия;
- 132.- равных объемов  $10^{-5}$  М хлорида бария и  $10^{-5}$  М хромата калия;
- 133.- равных объемов  $10^{-2}$  М хлорида бария и  $10^{-8}$  М фторида калия;
- 134.- 5 мл  $10^{-2}$  М хлорида бария и 25 мл  $10^{-2}$  М фторида калия;
- 135.- равных объемов  $10^{-4}$  М нитрата висмута и  $10^{-5}$  М иодида калия;
- 136.- 0,1 л  $10^{-2}$  М хлорида кальция и 300 мл  $10^{-4}$  М оксалата натрия;
- 137.- 0,2 л  $10^{-4}$  М хлорида кальция и 800 мл  $10^{-4}$  М оксалата калия;
- 138.- 100 мл  $10^{-3}$  М нитрата кальция и 40 мл  $10^{-1}$  М серной кислоты;
- 139.- 60 мл  $10^{-4}$  М нитрата висмута и 40 мл  $10^{-4}$  М иодида натрия;
- 140.- 0,5 л  $10^{-3}$  М нитрата серебра и 1,5 л  $10^{-3}$  М оксалата калия;

- 141.- 0,75 л  $10^{-3}$  М нитрата серебра и 0,25 л  $10^{-3}$  М дихромата калия;
- 142.- равных объемов  $10^{-3}$  М нитрата висмута и  $10^{-4}$  М иодида натрия;
- 143.- 100 мл  $10^{-3}$  М сульфата цинка и 50 мл  $10^{-6}$  М карбоната натрия;
- 144.- равные объемы  $10^{-5}$  М нитрата ртути и  $10^{-6}$  М хлорида калия;
- 145.- 0,05 л  $10^{-6}$  М нитрата никеля(II) и 0,1 л  $10^{-5}$  М сульфида натрия;
- 146.- 1 л  $10^{-2}$  М нитрата серебра и 5 л  $10^{-2}$  М дихромата калия;
- 147.- 1 л  $10^{-8}$  М хлорида алюминия и 2 л  $10^{-6}$  М ортофосфата натрия;
- 148.- 100 мл  $10^{-4}$  М сульфата цинка и 200 мл  $10^{-6}$  М сульфида натрия;
- 149.- 100 мл  $10^{-3}$  М нитрата кальция и 50 мл  $10^{-1}$  М серной кислоты;
- 150.- равных объемов  $10^{-3}$  М хлорида бария и  $10^{-3}$  М серной кислоты;
- 151.- равных объемов  $10^{-5}$  М нитрата висмута и  $10^{-3}$  М иодида натрия;
- 152.- 2 л  $10^{-4}$  М нитрата серебра и 1 л  $10^{-4}$  М дихромата калия;
- 153.- 1 л  $4 \cdot 10^{-3}$  бромид лития и 3 л  $3 \cdot 10^{-3}$  нитрата свинца(II);
- 154.- 2 л  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида лития и 6 л  $3 \cdot 10^{-3}$  карбоната калия;
- 155.- 0,2 л  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида цинка и 0,6 л  $3 \cdot 10^{-3}$  цианида калия;
- 156.- 20 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  нитрата магния и 60 мл  $3 \cdot 10^{-3}$  гидроксида калия;
- 157.- 10 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида магния и 30 мл  $3 \cdot 10^{-3}$  оксалата калия;
- 158.- 5 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида стронция и 15 мл  $3 \cdot 10^{-3}$  оксалата калия;
- 159.- 1 л  $4 \cdot 10^{-3}$  сульфида натрия и 3 л  $3 \cdot 10^{-3}$  нитрата свинца(II);
- 160.- 5 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида стронция и 15 мл  $3 \cdot 10^{-3}$  хромата калия;
- 161.- 20 мл  $10^{-4}$  М нитрата серебра и 10 мл  $10^{-4}$  М бромата калия;
- 162.- 20 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида железа и 30 мл  $3 \cdot 10^{-3}$  сульфида натрия;
- 163.- 50 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида лития и 80 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  фторида натрия;
- 164.- 20 мл  $10^{-4}$  М нитрата серебра и 10 мл  $3 \cdot 10^{-5}$  М йодида калия;
- 165.- 5 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида кобальта и 15 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  оксалата калия;
- 166.- 0,1 л  $4 \cdot 10^{-3}$  хромата калия и 0,2 л  $2 \cdot 10^{-3}$  нитрата свинца(II);
- 167.- 20 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  хлорида железа и 30 мл  $3 \cdot 10^{-3}$  оксалата калия;
- 168.- 0,1 л  $10^{-3}$  М ортофосфата натрия и 60 мл  $10^{-4}$  М сульфата цинка.

## 6.5. Гидролиз солей

*Гидролизом называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, приводящее к изменению в растворе соотношения между ионами водорода и гидроксила <sup>1</sup>.*

**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.

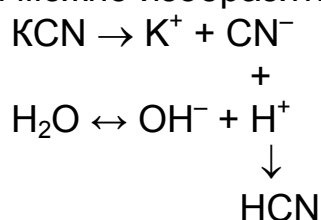
<sup>1</sup> Следовательно, гидролиз является реакцией, обратной реакции нейтрализации.

### Гидролиз солей, образованных взаимодействием сильных оснований и слабых кислот.

При растворении в воде цианистого калия KCN эта соль распадается на  $K^+$  и  $CN^-$ . Ионы  $K^+$ , встречаясь в водном растворе с ионами  $OH^-$ , могут дать на какой-то момент неионизированную молекулу сильного основания KOH, которая под влиянием диполей воды сейчас же снова ионизирует на  $K^+$  и  $OH^-$ .

Но  $CN^-$ , встречаясь с  $H^+$ , образует молекулы малоионизированной, слабой кислоты (константа диссоциации  $K_{HCN} = 6,2 \cdot 10^{-10}$ ).

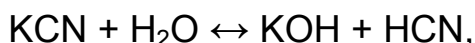
Этот процесс схематически можно изобразить так [6]:



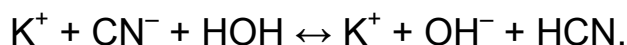
В процессе реакции постепенно накапливаются  $OH^-$ -ионы, поэтому гидролиз соли продолжается до тех пор, пока произведение концентрации накапливаемых  $OH^-$ -ионов и концентрации  $H^+$ -ионов, полученных за счет диссоциации образующейся кислоты HCN, не достигнет ионного произведения воды  $K_{H_2O} = 10^{-14}$ .

При установившемся равновесии концентрация  $OH^-$  должна значительно превышать концентрацию  $H^+$ , т.е. раствор соли KCN должен иметь не нейтральную, а щелочную реакцию ( $pH > 7$ ). Действительно, опыт показывает, что 0,1 Н раствор имеет pH 11,1.

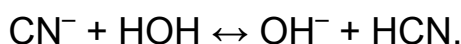
В учебной литературе принята определенная последовательность написания уравнений гидролиза, в результате характер реакции раствора (в данном примере – щелочной) определяется достаточно просто. Сначала уравнение пишется в молекулярной форме:



затем – в ионно-молекулярной форме, учитывая, что  $H_2O$  ( $HOH$ ) и HCN, как слабые электролиты, следует писать в виде молекул, а KCN и KOH – в виде ионов:



и окончательно после сокращения одинаковых ионов в правой и левой частях уравнения:



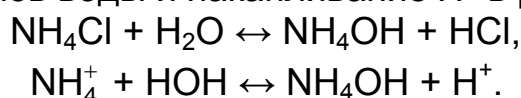
Подобно KCN, раствор  $CH_3COONa$  также имеет щелочную реакцию, что видно по конечному уравнению гидролиза ацетата натрия:



Между последними одноподобными уравнениями гидролиза имеется различие, заключающееся в том, что константа диссоциации

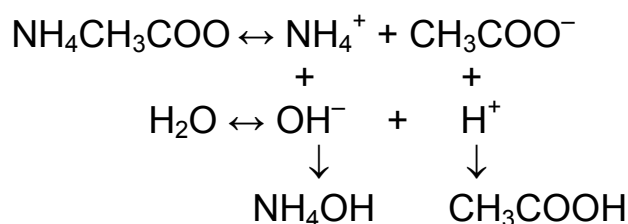
CH<sub>3</sub>COOH ( $K_d = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ) значительно больше, чем константа диссоциации HCN ( $K_d = 6,2 \cdot 10^{-10}$ ). По этой причине процесс связывания H<sup>+</sup> в последнем уравнении не может пойти так далеко, как в случае HCN, и потому в состоянии равновесия меньшая часть соли окажется превращенной в соответствующие основание и кислоту, т.е. *степень гидролиза соли*<sup>1</sup> будет меньше. В связи с меньшей степенью гидролиза CH<sub>3</sub>COONa 0,1 Н раствор этой соли имеет менее щелочную реакцию (pH 8,9) по сравнению с 0,1 Н раствором KCN (pH 11,1).

**Гидролиз солей, образованных взаимодействием слабых оснований и сильных кислот.** В растворах таких солей происходит связывание OH<sup>-</sup>-ионов воды и накопление H<sup>+</sup> в растворе, например:

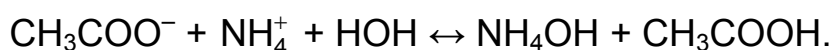
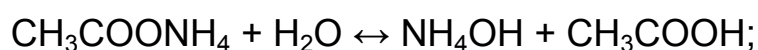


Раствор NH<sub>4</sub>Cl вследствие гидролиза будет иметь кислую реакцию (0,1 Н раствор его имеет pH 5,1).

**Гидролиз солей, образованных взаимодействием слабых оснований и слабых кислот.** В этом случае связываются и H<sup>+</sup>, и OH<sup>-</sup>-ионы воды:



Общепринята следующая последовательность уравнений:



Поскольку константы диссоциации NH<sub>4</sub>OH ( $1,76 \cdot 10^{-5}$ ) и CH<sub>3</sub>COOH ( $1,74 \cdot 10^{-5}$ ) почти равны, связывание H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> происходит в одинаковой степени и реакция раствора остается практически нейтральной (pH ≈ 7). Однако, вследствие того, что уже не один, а сразу два процесса сдвигают равновесие диссоциации воды, гидролиз в этом случае происходит в значительной степени<sup>2</sup>.

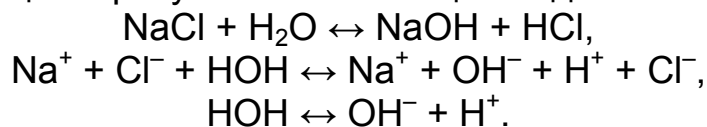
Растворы таких солей, как (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, которые образованы более сильным основанием по сравнению с соответствующей кислотой, имеют слабощелочную реакцию (pH ≈ 9,2).

**Соли, образованные взаимодействием сильных оснований и сильных кислот,** гидролизу не подвергаются, так как при растворе-

<sup>1</sup> Методика вычисления степени гидролиза рассматривается ниже.

<sup>2</sup> Убедиться в этом можно по запаху раствора CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, который пахнет одновременно и уксусной кислотой, и аммиаком.

нии в воде этих солей не может происходить связывания ни  $H^+$ , ни  $OH^-$ , возникающих в результате ионизации воды.



Поскольку не происходит связывания ионов воды, не может изменяться и pH. Следовательно, pH растворов солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, такой же, как у чистой воды (pH 7).

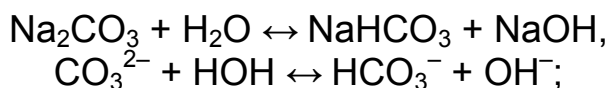
### Гидролиз солей

| Образующие соли |         | Продукты гидролиза                        | Реакция раствора                                  |
|-----------------|---------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| основание       | кислота |                                           |                                                   |
| сильное         | слабая  | Кислота или кислая соль                   | щелочная (pH > 7)                                 |
| слабое          | сильная | Основание или основная соль               | кислая (pH < 7)                                   |
| слабое          | слабая  | Основание и кислота либо буферная система | зависит от относительной силы кислоты и основания |
| сильное         | сильная | Гидролиз не происходит                    | нейтральная (pH ≈ 7)                              |

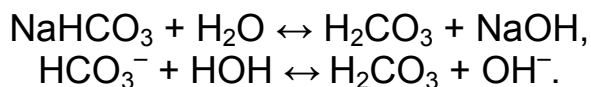
Таким образом, *причиной гидролиза является сдвиг равновесия диссоциации воды вследствие образования малодиссоциированных соединений. Чем они слабее, тем сильнее будет сдвинуто равновесие диссоциации воды и тем больше будет степень гидролиза соли. Если малодиссоциированные соединения не получаются, т.е. если и кислота, и основание, образующие соль, сильные, то не происходит и гидролиза.*

В случае солей двух- и многоосновных кислот процесс гидролиза осложняется тем, что *соответственно ступенчатой диссоциации кислоты гидролиз протекает тоже по ступеням.* Например, гидролиз  $Na_2CO_3$  может быть представлен уравнениями:

первая ступень



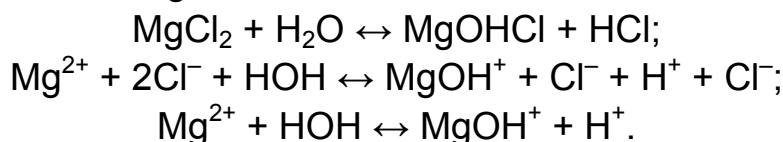
вторая ступень



Поскольку анионы  $HCO_3^-$  ( $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ) диссоциированы гораздо меньше, чем молекулы  $H_2CO_3$  ( $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ), гидролиз по первой ступени идет в значительно большей степени, чем по второй, поэтому *гидролиз таких солей пишут только по первой ступени.*

Действительно, при сложении оба уравнения (рассматриваем написанные в ионно-молекулярной форме) сокращают на общий член –  $\text{HCO}_3^-$ . Подобное сокращение было бы допустимо лишь при условии, если бы всё образовавшееся по первой ступени гидролиза количество  $\text{HCO}_3^-$  превращалось в  $\text{H}_2\text{CO}_3$  по уравнению второй ступени гидролиза. Но в действительности только ничтожно малая часть  $\text{HCO}_3^-$  превращается в  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , а большая часть его остается в растворе.

Как было показано выше, гидролиз средних солей многоосновных кислот приводит к образованию анионов кислых солей. Подобно этому, при гидролизе средних солей многокислотных оснований образуются катионы основных солей, в состав которых входят ионы металла и гидроксила. Например, при гидролизе раствора  $\text{MgCl}_2$  один из  $\text{Cl}^-$ -ионов этой соли замещается  $\text{OH}^-$ -ионом воды и образуется основная соль  $\text{MgOHCl}$ :



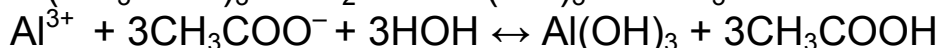
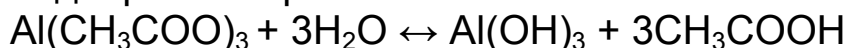
В большинстве случаев гидролиза только незначительная часть соли оказывается превращенной в новые вещества.

Если основание и кислота, участвующие в образовании соли, очень слабые или какое-либо из образующихся в процессе гидролиза веществ выпадает в осадок или улетучивается в виде газа, то гидролиз будет необратимым и приведет к практически полному разложению соли водой. С подобным случаем мы встречаемся при гидролизе  $\text{Al}_2\text{S}_3$

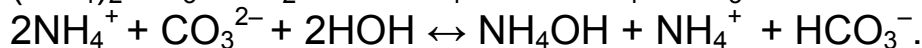
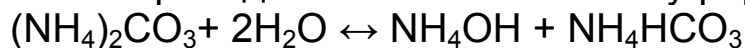


Такие соли могут содержать одновременно однозарядные и многозарядные катионы или анионы.

- катион многозарядный –  $\text{Fe}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  – гидролиз таких солей протекает до конца, поскольку основные соли, содержащие слабый анион, очень неустойчивы и подвергаются разложению:



- анион многозарядный –  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – гидролиз этих солей приводит к возникновению буферных систем



*Буферными* называются такие растворы, которые способны сохранять определенное значение pH при добавлении избытка кислоты или основания.

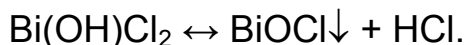
Так, добавление в полученную систему ионов водорода приведет к связыванию их в малодиссоциирующую угольную кислоту

или дополнительное количество гидрокарбонат ионов, а добавление избытка ионов  $\text{OH}^-$  - увеличит содержание слабого основания. Буферные растворы обладают *буферной емкостью*. Это объемы кислоты или основания, которые может связать буферная система, сохраняя свое значение pH.

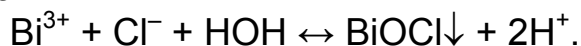
В то время как *связывание одного из продуктов гидролиза вызывает усиление его, введение в раствор какого-либо из продуктов гидролиза подавляет гидролиз*. Это явление широко используется при хранении растворов легко гидролизующихся солей. Так, если сильно разбавить водой раствор какой-либо соли висмута, например  $\text{BiCl}_3$ , то из него быстро выделится вследствие гидролиза осадок основной соли  $\text{BiOCl}$ . Сначала вследствие гидролиза по уравнению



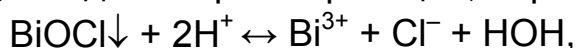
получается основная соль. Эта соль, однако, неустойчива, и по мере образования сейчас же образует новую основную соль состава  $\text{BiOCl}$  (хлорид висмутила)



Следовательно, в результате основная соль может не содержать гидроксильных групп в молекуле. Ионно-молекулярное уравнение реакции гидролиза



Если этот раствор подкислить, т.е. ввести в него  $\text{H}^+$  (один из продуктов гидролиза), это даст перевес реакции, обратной гидролизу



и раствор при хранении будет более устойчив.

Подобным же образом гидролиз солей слабых кислот ( $\text{KCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и т.д.) подавляют введением  $\text{OH}^-$ -ионов, являющихся здесь продуктом гидролиза. При этом концентрация анионов соли ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) в растворе повышается.

Из сказанного выше ясно, что *подавление гидролиза солей может быть достигнуто регулированием pH раствора*.

Кроме того, на равновесие гидролиза сильно влияют температура и концентрация раствора соли.

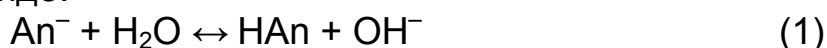
### ***Расчет константы гидролиза, степени гидролиза и pH растворов гидролизующихся солей***

Степень гидролиза называют число, показывающее, какая часть от общего количества соли гидролизована, т.е. превращена действием  $\text{H}_2\text{O}$  в соответствующие кислоту или основание (или в кислые, либо основные соли).

Выведем уравнения для вычисления константы гидролиза  $K_{\text{гидр}}$ , степени гидролиза  $h$  и концентрации ионов водорода  $[H^+]$  (а следовательно, и pH) в растворах различного типа гидролизующихся солей.

**Соль образована взаимодействием однокислотного сильно-го основания и одноосновной слабой кислоты.** Обозначим слабую кислоту через HAn (где An - анион кислоты). Гидролиз соли будет идти только по аниону, так как катион остается в растворе а виде гидратированного иона, поскольку не дает в результате гидролиза малодиссоциированного соединения.

Уравнение реакции гидролиза в ионно-молекулярной форме запишем в следующем виде:



Уравнение константы равновесия этой реакции будет

$$K_{\text{РАВН}} = \frac{[OH^-] \cdot [HAn]}{[An^-] \cdot [H_2O]}.$$

Так как концентрация воды при гидролизе изменяется очень мало (в разбавленных растворах вода находится в огромном избытке, её диссоциация ничтожно мала), то принимаем ее практически постоянной, не изменяющейся при любом смещении равновесия гидролиза. Поэтому, умножая на  $[H_2O]$  обе части приведенного равенства, получим

$$K_{\text{РАВН}} \cdot [H_2O] = \frac{[OH^-] \cdot [HAn]}{[An^-]}.$$

Произведение  $K_{\text{РАВН}} \cdot [H_2O]$  тоже есть величина постоянная, ее называют константой гидролиза  $K_{\text{гидр}}$ . Тогда

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[OH^-] \cdot [HAn]}{[An^-]}. \quad (2)$$

Числовое значение  $K_{\text{гидр}}$  легко найти из величин  $K_{H_2O}$  и  $K_{HAn}$ . Действительно, умножая числитель и знаменатель уравнения (2) на равновесную концентрацию ионов водорода, имеем

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-] \cdot [HAn]}{[H^+] \cdot [An^-]}. \quad (2,a)$$

Подставив в уравнение (2,a) выражение для ионного произведения воды  $[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$ , получим

$$\frac{K_{H_2O} \cdot [HAn]}{[H^+] \cdot [An^-]} = K_{\text{гидр}}$$

или

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}}. \quad (3)$$

Таким образом, объединяя уравнения (2) и (3) имеем

$$\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет вычислить степень гидролиза соли.

Примем, что концентрация соли равна  $C_{\text{BAn}}$  моль/л. Если степень гидролиза  $h$ , то гидролизировано  $C_{\text{BAn}} \cdot h$  моль соли, вследствие чего образуется  $C_{\text{BAn}} \cdot h$  моль HAn и  $C_{\text{BAn}} \cdot h$   $\alpha$ -ион  $\text{OH}^-$ . Учтя это, из уравнения (4) получим

$$\frac{C_{\text{BAn}}^2 \cdot h^2}{C_{\text{BAn}} - C_{\text{BAn}} \cdot h} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}},$$

откуда

$$\frac{C_{\text{BAn}} \cdot h^2}{1 - h} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} \quad (5)$$

Если величина  $h$  мала по сравнению с 1, то

$$C_{\text{BAn}} \cdot h^2 \approx \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}}$$

и

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{BAn}} \cdot K_{\text{HAn}}}} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{ГИДР}}}{C_{\text{BAn}}}} \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что степень гидролиза тем больше,

- 1) чем больше  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , т.е. чем выше температура раствора;
- 2) чем меньше  $K_{\text{HAn}}$ , т.е. чем слабее кислота, соль которой подвергается гидролизу;
- 3) чем меньше величина  $C_{\text{BAn}}$ , т.е. чем сильнее разбавлен раствор.

pH растворов таких солей можно вычислить по уравнению (4).

Из уравнения реакции гидролиза (1) видно, что  $[\text{OH}^-] = [\text{HAn}]$ . Тогда уравнение (4) можно преобразовать следующим образом

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{An}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} \quad (7)$$

Если степень гидролиза соли мала (меньше 10 %), то можно считать, что концентрация негидролизованной части соли  $[\text{An}^-] \approx C_{\text{BAn}}$  (соль, как сильный электролит, практически полностью диссоциирована в растворе).

Уравнение (7) можно переписать

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} C_{\text{BAn}},$$

тогда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}} C_{\text{BAn}}}.$$

Переходя от  $[\text{OH}^-]$  к  $[\text{H}^+] = (K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{OH}^-])$ , получим

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{HAn}}}{C_{\text{BAn}}}}$$

и

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\frac{1}{2}\lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2}\lg K_{\text{HAn}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{BAn}}.$$

Обозначив  $-\lg C_{\text{BAn}}$  через  $\text{p}C_{\text{BAn}}$ ,  $-\lg K_{\text{HAn}}$  через  $\text{p}K_{\text{HAn}}$  и  $-\lg K_{\text{H}_2\text{O}}$  через  $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$ , получим

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{HAn}} - \frac{1}{2}\text{p}C_{\text{BAn}}. \quad (8)$$

Если степень гидролиза велика ( $\geq 10\%$ ), то вычисление  $h$  и  $\text{pH}$  раствора следует проводить по более точному уравнению.

Степень гидролиза  $h$  вычисляют по уравнению (5), решая его как квадратное уравнение. Тогда получим

$$h = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{BAn}} \cdot K_{\text{HAn}}} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{BAn}} \cdot K_{\text{HAn}}}\right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{BAn}} \cdot K_{\text{HAn}}}}. \quad (9)$$

Принимаем во внимание, что в таком случае  $[\text{An}^-] = C_{\text{BAn}} - [\text{HAn}] = C_{\text{BAn}} - [\text{OH}^-]$  ( $[\text{An}^-] \neq C_{\text{BAn}}$ ). Подставляем эти значения в уравнение (7)

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{BAn}} - [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}}.$$

Решаем квадратное уравнение относительно  $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2K_{\text{HAn}}} + \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{4K_{\text{HAn}}^2} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{BAn}}}{K_{\text{HAn}}}}$$

и находим  $\text{pH}$  как разность

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH}. \quad (10)$$

Для расчета  $\text{pH}$  можно также использовать величины  $h$  и  $C_{\text{BAn}}$ , так как  $h$  представляет собой отношение  $[\text{OH}^-]$ , которая получена в результате гидролиза соли, к концентрации этой соли  $C_{\text{BAn}}$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= C_{\text{BAn}} \cdot h; \quad \text{pOH} = -\lg(C_{\text{BAn}} \cdot h), \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}(C_{\text{BAn}} \cdot h). \end{aligned} \quad (11)$$

**Соль образована взаимодействием однокислотного слабого основания и одноосновной сильной кислоты.** В этом случае гидролиз соли будет идти только по катиону слабого основания:



$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ВОН}]}{[\text{В}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ВОН}}}, \quad (12)$$

откуда, если величина  $h$  мала ( $< 10\%$ ) по сравнению с 1

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{BAн}} \cdot K_{\text{ВОН}}}} \approx \sqrt{\frac{K_{\text{ГИДР}}}{C_{\text{BAн}}}}. \quad (13)$$

Уравнения для расчета  $[\text{H}^+]$  и pH в растворах солей такого типа

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{BAн}}}{K_{\text{ВОН}}}};$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{ВОН}} + \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{BAн}}. \quad (14)$$

**Соль образована взаимодействием однокислотного слабого основания и одноосновной слабой кислоты.** В этом случае гидролизу подвергается как анион слабой кислоты, так и катион слабого основания



$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{ВОН}]}{[\text{An}^-] \cdot [\text{В}^+]}. \quad (15)$$

Отношения  $[\text{HAn}] / [\text{An}^-]$  и  $[\text{ВОН}] / [\text{В}^+]$  согласно константам ионизации кислоты и основания равны

$$\frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HAn}}} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{ВОН}]}{[\text{В}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_{\text{ВОН}}}.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (15), получим

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{ВОН}]}{[\text{An}^-] \cdot [\text{В}^+]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{HAn}} \cdot K_{\text{ВОН}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}} \cdot K_{\text{ВОН}}}. \quad (16)$$

Число подвергшихся гидролизу молей соли равно  $C_{\text{BAн}} \cdot h$  ( $C_{\text{BAн}}$  - общая концентрация соли). Тогда имеем

$$[\text{HAn}] = [\text{ВОН}] = C_{\text{BAн}} \cdot h.$$

Негидрализованной соли остается

$$C_{\text{BAн}} - C_{\text{BAн}} \cdot h = C_{\text{BAн}} (1 - h).$$

Считая ее практически полностью диссоциированной, в первом приближении имеем

$$[\text{An}^-] = [\text{В}^+] = C_{\text{BAн}} (1 - h).$$

Подставляя найденные значения концентраций в уравнение (15) и учитывая уравнение (16), получим

$$\frac{C_{\text{BAн}} \cdot h \cdot C_{\text{BAн}} \cdot h}{C_{\text{BAн}} (1 - h) \cdot C_{\text{BAн}} (1 - h)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}} \cdot K_{\text{ВОН}}} = K_{\text{ГИДР}},$$

откуда

$$\frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn} \cdot K_{BOH}} = K_{ГИДР}.$$

Извлекая из обеих частей этого уравнения квадратный корень, получим

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAn} \cdot K_{BOH}}} = \sqrt{K_{ГИДР}} \quad (17)$$

и окончательно

$$h = \frac{\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAn} \cdot K_{BOH}}}}{1 + \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAn} \cdot K_{BOH}}}} = \frac{\sqrt{K_{ГИДР}}}{1 + \sqrt{K_{ГИДР}}}. \quad (18)$$

Если  $h \ll 1$ , то величиной  $h$  в знаменителе дроби уравнения (17) можно пренебречь и вычислять  $h$  по формуле

$$h = \sqrt{K_{ГИДР}}. \quad (19)$$

Если константа гидролиза [см. уравнение (16)] мала, то гидролиз заходит не слишком далеко. Кислотность растворов подобных солей можно определить следующим образом.

В данном случае можно снова принять, что практически  $[HAn] \approx [BOH]$  и  $[An^-] \approx [B^+] \approx C_{BAn}$ . Тогда расчет можно вести по уравнению (16)

$$K_{ГИДР} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn} \cdot K_{BOH}} = \frac{[HAn]^2}{C_{BAn}^2}. \quad (20)$$

С другой стороны, так как

$$[HAn] = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{K_{HAn}} = \frac{[H^+] \cdot C_{BAn}}{K_{HAn}},$$

то, подставляя это значение  $[HAn]$  в уравнение (20) и решая его относительно  $[H^+]$ , получим

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{HAn}}{K_{BOH}}}$$

и

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} + \frac{1}{2}pK_{HAn} - \frac{1}{2}pK_{BOH}. \quad (21)$$

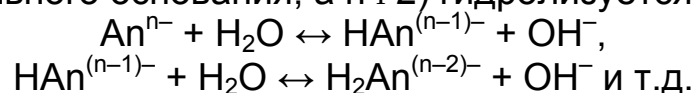
Уравнение (21) показывает, что, если значения  $pK_{HAn}$  и  $pK_{BOH}$  приблизительно равны, растворы гидролизующихся солей имеют почти нейтральную реакцию ( $pH \approx 7$ ). Если  $pK_{HAn} < pK_{BOH}$  (кислота более сильная, чем основание), то реакция среды кислая ( $pH < 7$ ). Если  $pK_{HAn} > pK_{BOH}$ , то реакция среды щелочная ( $pH > 7$ ).

В этих случаях концентрации продуктов гидролиза хотя и близки, но не равны, т.е.  $[HAn] \neq [BOH]$ . Поэтому здесь нельзя говорить о

степени гидролиза соли, а надо рассматривать отдельно гидролиз катиона и гидролиз аниона.

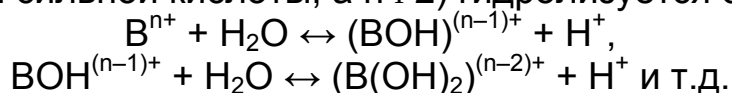
Но обычно, если степень гидролиза не очень велика, то присутствие в растворе большой концентрации  $B^+$  и  $An^-$  соли подавляет ионизацию полученных в результате гидролиза слабой кислоты и слабого основания. Поэтому практически можно считать, что  $[BOH] \approx [HAn]$ . Это позволяет проводить вычисление  $h$  и  $pH$  по приближенным формулам (18 или 19) и (21).

**Средняя соль образована взаимодействием однокислотного сильного основания и многоосновной слабой кислоты.** Средние соли подобного типа с общей формулой  $B_nAn$  (где  $B^+$  – катион однокислотного сильного основания, а  $n \geq 2$ ) гидролизуются ступенчато:



Обычно у многоосновных слабых кислот константы ступенчатой ионизации резко отличаются по величине между собой, поэтому в первом приближении можно пренебречь последовательными степенями гидролиза и рассчитывать  $K_{гидр}$ ,  $h$  и  $pH$  растворов подобных солей, исходя из первой ступени гидролиза согласно уравнениям (3), (6) и (8) или (11) либо (3), (9) и (10) или (11). Ниже, в **примере 4** приведен расчет  $K_{гидр}$ ,  $h$  и  $pH$  раствора подобной соли.

**Средняя соль образована взаимодействием многокислотного слабого основания и одноосновной сильной кислоты.** Средние соли подобного типа с общей формулой  $BA_n$  (где  $An^-$  – анион одноосновной сильной кислоты, а  $n \geq 2$ ) гидролизуются ступенчато:



Как и в предыдущем случае, у многокислотных слабых оснований константы ступенчатой диссоциации значительно отличаются по величине между собой, поэтому в первом приближении можно пренебречь последовательными степенями гидролиза и рассчитывать  $K_{гидр}$ ,  $h$  и  $pH$  растворов подобных солей, исходя из первой ступени гидролиза согласно уравнениям (12), (13) и (14). Ниже, в **примере 5** приведен расчет  $K_{гидр}$ ,  $h$  и  $pH$  раствора подобной соли.

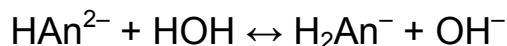
**Кислая соль образована взаимодействием однокислотного сильного основания и многоосновной слабой кислоты.** Гидролиз кислых солей подобного типа также протекает ступенчато.

В качестве примера возьмем соль состава  $B_2HAn$  (где  $B^+$  – катион однокислотного сильного основания).

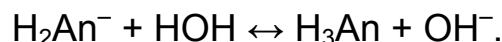
В растворе соли, содержащей анион многоосновной слабой кислоты, непременно должны присутствовать также ионы и молекулы, об-

разуемые за счет присоединения ионов водорода или диссоциации. В данном случае наряду с анионом самой соли  $\text{HAn}^{2-}$  в растворе будут присутствовать ионы  $\text{An}^{3-}$  и молекулы  $\text{H}_3\text{An}$ . Концентрации всех этих ионов, а также недиссоциированных молекул кислоты должны удовлетворять всем константам диссоциации данной слабой кислоты.

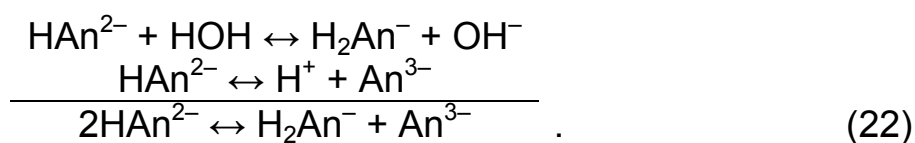
В соответствии со сказанным гидролиз  $\text{HAn}^{2-}$  можно записать следующим образом:



и



С другой стороны, диссоциация  $\text{HAn}^{2-}$  дает ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{An}^{3-}$ . В первом приближении можно пренебречь второй ступенью гидролиза (она мала по сравнению с первой ступенью гидролиза) и тем самым – диссоциацией молекул  $\text{H}_3\text{An}$  (так как концентрация  $\text{H}_3\text{An}$  мала по сравнению с концентрацией  $\text{H}_2\text{An}^-$  и, тем более, по сравнению с концентрацией  $\text{HAn}^{2-}$ ). При достижении равновесия между  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионами гидролиз ионов типа  $\text{HAn}^{2-}$  можно окончательно представить следующим образом:



Следовательно, концентрация этих ионов должна удовлетворять двум константам диссоциации ( $K_{\text{HAn}^{2-}}$  и  $K_{\text{H}_2\text{An}^-}$ ) слабой кислоты  $\text{H}_3\text{An}$

$$K_{\text{H}_2\text{An}^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HAn}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{An}^-]} \quad \text{и} \quad K_{\text{HAn}^{2-}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^{3-}]}{[\text{HAn}^{2-}]}.$$

Отсюда имеем

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{An}^-}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HAn}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{An}^-]} \quad \text{и} \quad \frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{An}^{3-}]}{[\text{HAn}^{2-}]}. \quad (23)$$

Константа гидролиза соли согласно уравнению (22) выразится следующим образом:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{An}^-] \cdot [\text{An}^{3-}]}{[\text{HAn}^{2-}]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{An}^-] \cdot [\text{An}^{3-}]}{[\text{HAn}^{2-}] \cdot [\text{HAn}^{2-}]}. \quad (24)$$

Подставляя в правую часть уравнения (24) вместо отношений соответствующие им значения из уравнения (23), получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{An}^-] \cdot [\text{An}^{3-}]}{[\text{HAn}^{2-}] \cdot [\text{HAn}^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{An}^-}} \cdot \frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{An}^-}}. \quad (25)$$

Уравнение (22) показывает, что при гидролизе двух ионов  $\text{HAn}^{2-}$  образуется по одному иону  $\text{H}_2\text{An}^-$  и  $\text{An}^{3-}$ . Следовательно, если гидроли-

зуется  $x$  ионов  $\text{HAn}^{2-}$ , то получится  $x/2$   $\text{H}_2\text{An}^-$  и  $x/2$   $\text{An}^{3-}$ . Негидролизированными остаются  $(C - x)$  ионов  $\text{HAn}^{2-}$ .

Подставляя эти значения в уравнение (25), получим

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{An}^-}} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(C_{\text{B}_2\text{HAn}} - x)^2} = \frac{x^2}{4(C_{\text{B}_2\text{HAn}} - x)^2}.$$

Если величина  $x$  мала по сравнению с  $C_{\text{B}_2\text{HAn}}$  (обычно  $x \ll 0,1$ ), то величиной  $x$  в знаменателе можно пренебречь. Тогда окончательно получим

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{An}^-}} = \frac{x^2}{4C_{\text{B}_2\text{HAn}}^2}. \quad (26)$$

Решение уравнения (26) относительно  $x$  позволяет вычислить степень гидролиза кислых солей многоосновных кислот

$$x = \sqrt{4C_{\text{B}_2\text{HAn}}^2 \cdot K_{\text{ГИДР}}} = 2C_{\text{B}_2\text{HAn}} \sqrt{K_{\text{ГИДР}}} = 2C_{\text{B}_2\text{HAn}} \sqrt{\frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{An}^-}}}$$

и

$$h = \frac{x}{C_{\text{B}_2\text{HAn}}} = 2\sqrt{K_{\text{ГИДР}}} = 2\sqrt{\frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{An}^-}}}. \quad (27)$$

pH раствора соли типа  $\text{B}_2\text{HAn}$  можно найти из значений  $K_{\text{HAn}^{2-}}$  и  $K_{\text{H}_2\text{An}^-}$ .

Согласно уравнению (22) концентрации продуктов гидролиза ионов  $\text{HAn}^{2-}$  кислой соли  $\text{B}_2\text{HAn}$  равны между собой:  $[\text{H}_2\text{An}^-] = [\text{An}^{3-}]$ . Отсюда выражение для  $K_{\text{ГИДР}}$  [см. уравнение (25)] можно переписать следующим образом:

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{[\text{H}_2\text{An}^-]^2}{[\text{HAn}^{2-}]^2} = \frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{An}^-}}.$$

Из константы ионизации иона  $\text{H}_2\text{An}^-$  имеем

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{An}^-}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HAn}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{An}^-]}.$$

Следовательно,

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{[\text{H}_2\text{An}^-]^2}{[\text{HAn}^{2-}]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(K_{\text{H}_2\text{An}^-})^2} = \frac{K_{\text{HAn}^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{An}^-}}.$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{An}^-} \cdot K_{\text{HAn}^{2-}}}$$

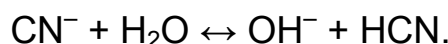
и

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2An^-} + \frac{1}{2}pK_{HAn^{2-}}. \quad (28)$$

**ПРИМЕР 1.** Расчет  $K_{гидр}$ ,  $h$  и  $pH$  растворов солей, образованных взаимодействием сильных одноокислотных оснований и слабых одноосновных кислот (0,1 М раствор цианида калия KCN).

$$K_{HCN} = 6,2 \cdot 10^{-10} \quad (pK_{HCN} = 9,21).$$

Уравнение гидролиза



Согласно уравнению (3) и (4) имеем

$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} \approx 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Так как  $K_{гидр}$  мала, то степень гидролиза 0,1 М раствора цианида калия KCN можно вычислить по уравнению (6)

$$h = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{C_{KCN}}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-1}}} \approx 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

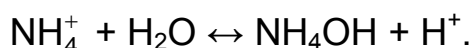
$pH$  этого раствора согласно уравнению (8) будет:

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} + \frac{1}{2}pK_{HCN} - \frac{1}{2}pC_{KCN} = 7,00 + 4,60 - 0,50 = 11,10.$$

**ПРИМЕР 2.** Расчет  $K_{гидр}$ ,  $h$  и  $pH$  растворов солей, образованных взаимодействием слабых одноокислотных оснований и сильных одноосновных кислот (0,1 М раствор хлорида аммония  $NH_4Cl$ ).

$$K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (pK_{NH_4OH} \approx 4,75).$$

Уравнение гидролиза



Согласно уравнениям (12), (13) и (14) имеем

$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} \approx 5,6 \cdot 10^{-10};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{C_{NH_4Cl}}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-1}}} \approx 7,4 \cdot 10^{-5};$$

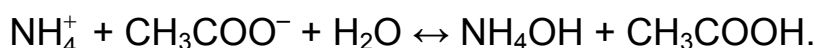
$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} - \frac{1}{2}pK_{NH_4OH} + \frac{1}{2}pC_{NH_4Cl} = 7,00 - 2,38 + 0,50 = 5,12.$$

**ПРИМЕР 3.** Расчет  $K_{гидр}$ ,  $h$  и  $pH$  растворов солей, образованных взаимодействием слабых одноокислотных оснований и слабых одноосновных кислот (0,1 М раствор ацетата аммония  $CH_3COONH_4$ ).

$$K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (pK_{CH_3COOH} \approx 4,76).$$

$$K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (pK_{NH_4OH} \approx 4,75).$$

Уравнение гидролиза



Согласно уравнениям (16), (19) и (21) имеем

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} \approx 3,2 \cdot 10^{-5};$$

$$h = \sqrt{K_{\text{ГИДР}}} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-5}} \approx 5,7 \cdot 10^{-3};$$

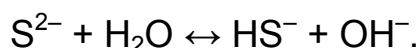
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 7,000 + 2,380 - 2,375 = 7,005.$$

**ПРИМЕР 4.** Расчет  $K_{\text{ГИДР}}$ ,  $h$  и  $\text{pH}$  растворов солей, образованных взаимодействием сильных однокислотных оснований и слабых многоосновных кислот (0,1 М раствор сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

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

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

Уравнение гидролиза



Хотя  $\text{HS}^-$ -ионы способны также гидролизываться, однако, как это будет видно в дальнейшем, при рассмотрении гидролиза кислой соли  $\text{NaHS}$ , степень гидролиза  $\text{HS}^-$ -ионов незначительна, и пренебрегая этим процессом, константу гидролиза можно выразить уравнением (3):

$$K_{\text{ГИДР}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HS}^-}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-13}} \approx 7,7 \cdot 10^{-2}.$$

Учитывая сравнительно большую величину  $K_{\text{ГИДР}}$ , степень гидролиза  $h$  этой соли следует вычислить по уравнению (9)

$$h = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}^-}} + \sqrt{\left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2C_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}^-}} \right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}^-}}} =$$

$$= \frac{-10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}} + \sqrt{\left( \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}} \right)^2 + \frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}}} \approx 0,573.$$

Поскольку 57,3 % из 0,1 М соли  $\text{Na}_2\text{S}$  превращается в  $\text{HS}^-$  и столько же примерно образуется  $\text{OH}^-$ -ионов  $[\text{OH}^-] = 0,1 \cdot 0,573 = 5,73 \cdot 10^{-2}$  и  $\text{pOH} = 1,24$ . Отсюда согласно уравнению (11)

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} = 14 - 1,24 = 12,76.$$

**ПРИМЕР 5.** Расчет  $K_{\text{гидр}}$ ,  $h$  и pH растворов солей, образованных взаимодействием слабых многокислотных оснований и сильных одноосновных кислот (0,1 М раствор хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$ ).

$$K_{\text{Zn(OH)}_2} = 4,4 \cdot 10^{-5} \quad (\text{p}K_{\text{Zn(OH)}_2} \approx 4,36)$$

$$K_{\text{ZnOH}^+} = 1,5 \cdot 10^{-9} \quad (\text{p}K_{\text{ZnOH}^+} \approx 8,82)$$

Уравнение гидролиза



Ионы  $\text{ZnOH}^+$  также способны гидролизироваться, однако, как это будет видно в дальнейшем, при рассмотрении гидролиза кислой соли  $\text{NaHS}$ , степень гидролиза  $\text{ZnOH}^+$ -ионов незначительна, и пренебрегая этим процессом, константу гидролиза можно выразить уравнением (12)

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ZnOH}^+}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-9}} \approx 6,66 \cdot 10^{-6}.$$

Так как  $K_{\text{гидр}}$  мала, то степень гидролиза  $h$  0,1 М раствора хлорида цинка можно вычислить по уравнению (13)

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{ZnCl}_2}}} = \sqrt{\frac{6,66 \cdot 10^{-6}}{10^{-1}}} \approx 8,16 \cdot 10^{-3}.$$

pH этого раствора согласно уравнению (14) будет

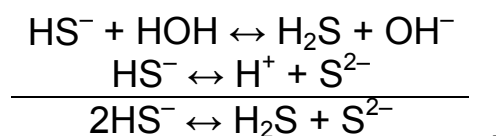
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{ZnOH}^+} + \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{ZnCl}_2} = 7,00 - 4,41 + 0,50 = 3,09.$$

**ПРИМЕР 6.** Расчет  $K_{\text{гидр}}$ ,  $h$  и pH растворов кислых солей, образованных взаимодействием сильных однокислотных оснований и слабых многоосновных кислот (0,1 М раствор гидросульфида натрия  $\text{NaHS}$ ).

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

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

Гидросульфид-ионы ( $\text{HS}^-$ ) гидролизуются и диссоциируют по следующей схеме:



Пользуясь уравнениями (25), (27) и (28), находим  $K_{\text{гидр}}$ ,  $h$  и pH раствора этой соли

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]^2} = \frac{K_{\text{HS}^-}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-13}}{8,9 \cdot 10^{-8}} \approx 1,4 \cdot 10^{-6};$$

$$h = 2\sqrt{K_{\text{гидр}}} = 2\sqrt{1,4 \cdot 10^{-6}} \approx 2,4 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{H}_2\text{S}} + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{HS}^-} \approx 3,525 + 6,445 \approx 9,97.$$

## ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 6.5

**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 свинца(II);
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 гидроксонитрата железа(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;       | 124.- сульфида натрия;      |
| 86. - гипохлорита натрия;  | 125.- станната натрия;      |
| 87. - хлорита калия;       | 126.- хлорида сурьмы(III);  |
| 88. - хлорида аммония;     | 127.- сульфата железа(III); |
| 89. - бромиды аммония;     | 128.- сульфата алюминия;    |
| 90. - роданида калия;      | 129.- хлорида хрома(III);   |
| 91. - перманганата калия;  | 130.- иодида бария;         |
| 92. - хлората натрия;      | 131.- карбоната алюминия;   |
| 93. - хлорита калия;       | 132.- ортофосфата калия;    |
| 94. - хлорита аммония;     | 133.- сульфида хрома;       |
| 95. - гипохлорита калия;   | 134.- сульфата марганца;    |
| 96. - арсената натрия;     | 135.- нитрата цинка;        |
| 97. -сульфида натрия;      | 136.- ацетата аммония;      |
| 98. - хромата калия;       | 137.- селенита натрия;      |
| 99. - плюмбата калия;      | 138.- ортохромита бария;    |
| 100.- хлорида железа(III); | 139.- дитионата калия;      |
| 101.- нитрата магния;      | 140.- нитрата алюминия;     |
| 102.- хлорида бериллия;    | 141.- нитрата железа(II);   |
| 103.- сульфата натрия;     | 142.- нитрата железа(III);  |
| 104.- карбоната натрия;    | 143.- нитрата кадмия;       |
| 105.- сульфита натрия;     | 144.- нитрата свинца(II);   |
| 106.- сульфида алюминия;   | 145.- нитрата хрома(III);   |
| 107.- хлорида марганца;    | 146.- нитрата цинка;        |
| 108.- хромита натрия;      | 147.- нитрита аммония;      |
| 109.- карбоната калия;     | 148.- оксалата магния;      |
| 110.- хлорида олова(II);   | 149.- ортоарсената натрия;  |
| 111.- тетрабората натрия;  | 150.- сульфата железа(II);  |
| 112.- нитрита калия;       | 151.- сульфата магния;      |
| 113.- гипоиодида натрия;   | 152.- формиата аммония;     |
| 114.- нитрата аммония;     | 153.- цианида калия;        |
| 115.- иодида натрия;       | 154.- цианида аммония;      |
| 116.- фторида натрия;      | 155.- хлорида меди(II);     |
| 117.- цианида натрия;      | 156.- фторида серебра;      |
| 118.- перхлората калия;    | 157.- фторида калия;        |
| 119.- иодата калия;        | 158.- фторида аммония;      |
| 120.- ацетата натрия;      | 159.- сульфита аммония;     |
| 121.- гипохлорита аммония; | 160.- сульфита калия;       |
| 122.- ортофосфата натрия;  | 161.- йодида аммония;       |
| 123.- оксалата натрия;     | 162.- сульфита алюминия;    |

- |                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 163.- сульфата хрома(III);         | 187.- гидроксохлорида кадмия;      |
| 164.- сульфата бериллия;           | 188.- гидроксохлорида железа(II);  |
| 165.- сульфата меди(II);           | 189.- гидроксохлорида железа(III); |
| 166.- сульфата никеля(II);         | 190.- гидроксохлорида магния;      |
| 167.- сульфата олова(II);          | 191.- гидроксохлорида меди(II);    |
| 168.- сульфата кобальта(II);       | 192.- гидроксохлорида никеля(II);  |
| 169.- гидродитионата калия;        | 193.- гидроксохлорида свинца(II);  |
| 170.- гидрокарбоната натрия;       | 194.- гидроксохлорида цинка;       |
| 171.- гидроксонитрата железа(III); | 195.- гидроортоарсената калия;     |
| 172.- гидроксонитрата меди(II);    | 196.- гидроортофосфата натрия;     |
| 173.- гидроксонитрата никеля(II);  | 197.- гидроортофосфата калия;      |
| 174.- гидроксонитрата свинца(II);  | 198.- гидросульфида калия;         |
| 175.- гидроксонитрата цинка;       | 199.- гидросульфита калия;         |
| 176.- гидроортоарсената натрия;    | 200.- гидроортофосфата калия ;     |
| 177.- гидроортофосфата калия;      | 201.- гидроортофосфата натрия;     |
| 178.- гидроортофосфата натрия;     | 202.- дигидроортофосфата натрия;   |
| 179.- гидросульфида натрия;        | 203.- дигидроортоарсената калия;   |
| 180.- гидросульфита натрия;        | 204.- гидродитионата натрия;       |
| 181.- гидроортофосфата натрия;     | 205.- гидроксонитрата железа(III); |
| 182.- гидроортофосфата натрия;     | 206.- гидроксонитрата меди(II);    |
| 183.- дигидроортофосфата калия;    | 207.- гидроксонитрата никеля(II);  |
| 184.- дигидроортоарсената натрия;  | 208.- гидроксонитрата свинца(II);  |
| 185.- гидроксонитрата железа(II);  | 209.- гидроксонитрата цинка;       |
| 186.- гидроксохлорида алюминия;    | 210.- гидрокарбоната калия.        |