

Равновесия в растворах электролитов

1. Расчет ионной силы раствора

Краткие теоретические сведения

Чтобы не усложнять термодинамические соотношения, выведенные для идеальных растворов, Льюис предложил использовать в термодинамических соотношениях вместо концентрации активность.

Активность компонента связана с его концентрацией в растворе через коэффициент активности γ : $a = \gamma C$.

Для растворов электролитов коэффициент активности связан с величиной ионной ассоциации. Чем сильнее ионная ассоциация в растворе, тем ниже коэффициент активности. Ионная ассоциация усиливается с ростом концентрации электролита в растворе и с увеличением заряда ионов. Если между ионами нет химического взаимодействия, то степень ассоциации ионов определяется ионной силой раствора.

Ионной силой называют полусумму произведений молярных концентраций всех ионов в растворе на квадраты их зарядов:

$$I = 0,5 \sum C_{m,i} z_i^2 . \quad (1.1)$$

Чем выше ионная сила раствора, тем ниже коэффициент активности. При этом в растворах с одинаковой ионной силой средне-ионные коэффициенты активности в первом приближении совпадают. В предельно разбавленном растворе ионная ассоциация отсутст-

вует и коэффициент активности равен единице, т.е. активность равна концентрации.

В рамках теории Дебая-Хюккеля для расчета среднеионного коэффициента активности вещества в водном растворе применяется одно из двух уравнений:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1.2)$$

при ионной силе раствора менее 0,05 моль/кг и

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (1.3)$$

при ионной силе раствора от 0,05 до 0,5 моль/кг, где z_+ и z_- – заряд катиона и аниона.

Теория Дебая-Хюккеля предполагает возможность расчета коэффициента активности отдельного иона по уравнениям

$$\lg \gamma_i = -0,51 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1.4)$$

при ионной силе раствора менее 0,05 моль/кг и

$$\lg \gamma_i = -0,51 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (1.5)$$

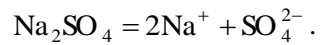
при ионной силе раствора от 0,05 до 0,5 моль/кг, где z_i – заряд отдельного иона.

Примеры решения задач

Пример 1.

Вычислить ионную силу раствора сульфата натрия концентрацией 0,1 моль/кг и его среднеионный коэффициент активности.

Решение. 1. Составить уравнение диссоциации соли:



2. Согласно уравнению диссоциации концентрация катионов натрия $[\text{Na}^+] = 2C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, концентрация сульфат-ионов

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}.$$

3. Вычислить ионную силу раствора:

$$\begin{aligned} I &= 0,5 \sum C_i z_i^2 = 0,5 ([\text{Na}^+] z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= 0,5(0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot (-2)^2) = 0,3 \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

4. Вычислить среднеионный коэффициент активности сульфата натрия:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm}^{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= -0,51 | z_{\text{Na}^+} z_{\text{SO}_4^{2-}} | \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot | 1 \cdot (-2) | \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,2 \cdot 0,3 \right) = -0,3; \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm}^{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 10^{\lg \gamma_{\pm}^{\text{Na}_2\text{SO}_4}} = 10^{-0,3} = 0,501.$$

Пример 2.

Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0,5 % соляной кислоты и 1 % хлорида натрия (плотность раствора принять равной единице).

Решение. 1. Вычислить массу воды в заданном растворе. Для этого принять массу раствора равной 100 г, тогда $m_{\text{HCl}} = 0,5$ г, $m_{\text{NaCl}} = 1,0$ г и

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-р}} - m_{\text{HCl}} - m_{\text{NaCl}} = 100 - 0,5 - 1,0 = 98,5 \text{ г.}$$

2. Вычислить моляльные концентрации соляной кислоты и хлорида натрия:

$$C_m = \frac{n_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ля}}, \text{ кг}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{M_{\text{р.в.}} \cdot m_{\text{р-ля}}, \text{ г}} \cdot 1000 = \frac{\omega_{\%}}{M_{\text{р.в.}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000$$

где $n_{\text{р.в.}}$ – количество растворенного вещества, моль; $M_{\text{р.в.}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль; $m_{\text{р.в.}}$ – масса растворенного вещества, г; $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя; $\omega_{\%}$ – массовая доля растворенного вещества, %.

$$C_{m, \text{HCl}} = \frac{\omega_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}} m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,5}{36,5 \cdot 98,5} \cdot 1000 = 0,139 \text{ моль/кг};$$

$$C_{m, \text{NaCl}} = \frac{\omega_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,0}{58,5 \cdot 98,5} \cdot 1000 = 0,174 \text{ моль/кг.}$$

3. Вычислить ионную силу раствора

$$\begin{aligned} I &= 0,5([H^+]z_{H^+}^2 + [Na^+]z_{Na^+}^2 + [Cl^-]z_{Cl^-}^2) = \\ &= 0,5[C_{m, HCl} \cdot 1 + C_{m, NaCl} \cdot 1 + (C_{m, HCl} + C_{m, NaCl}) \cdot 1] = \\ &= 0,5 \cdot (0,139 + 0,174 + 0,139 + 0,174) = 0,313 \text{ моль/кг.} \end{aligned}$$

Пример 3.

Найти ионную силу раствора, полученного при смешивании 150 мл раствора хлорида бария, концентрацией 4 % (плотность $d = 1,304 \text{ г/см}^3$) и 150 мл раствора сульфата калия, концентрацией 4 % ($d = 1,304 \text{ г/см}^3$).

Решение. 1. Вычислить массы растворов хлорида бария и сульфата калия:

$$m_{p-p}^{BaCl_2} = m_{p-p}^{K_2SO_4} = m_{p-p} d_{p-p} = 150 \cdot 1,304 = 155,1 \text{ г.}$$

2. Вычислить массу и количество вещества хлорида бария и сульфата калия

$$m_{BaCl_2} = m_{K_2SO_4} = \frac{\omega\%}{100} m_{p-p} = \frac{4}{100} \cdot 155,1 = 6,2 \text{ г.}$$

$$n_{BaCl_2} = \frac{m_{BaCl_2}}{M_{BaCl_2}} = \frac{6,2}{208} = 0,03 \text{ моль.}$$

$$n_{K_2SO_4} = \frac{m_{K_2SO_4}}{M_{K_2SO_4}} = \frac{6,2}{174} = 0,036 \text{ моль.}$$

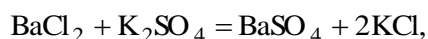
3. Вычислить массу воды в растворах хлорида бария и сульфата калия:

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{BaCl}_2} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{K}_2\text{SO}_4} = m_{\text{р-р}} - m_{\text{р.в.}} = 155,1 - 6,2 = 148,9 \text{ г}$$

и массу воды в конечном растворе

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{BaCl}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{K}_2\text{SO}_4} = 148,9 + 148,9 = 297,8 \text{ г.}$$

4. Составить уравнение реакции между хлоридом бария и сульфатом калия:



из которого следует, что на 1 моль хлорида бария расходуется 1 моль сульфата калия и образуется 1 моль сульфата бария и 2 моль хлорида калия.

5. Составить материальный баланс реакции

вещество	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	BaSO ₄	KCl
было	0,03 моль	0,036 моль	0	0
реакция	-0,03	-0,03	+0,03	+0,06
итого	0	0,006	0,03	0,06

6. Рассчитать концентрацию ионов в конечном растворе

$$C_{m,i} = \frac{n_i}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{ кг}}}$$

$$[K^+] = \frac{n_{K^+}}{m_{H_2O, \text{ кг}}} = \frac{2n_{K_2SO_4} + n_{KCl}}{m_{H_2O, \text{ кг}}} = \frac{2 \cdot 0,006 + 0,06}{0,2978} = 0,242 \text{ моль/кг}$$

;

$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{m_{H_2O, \text{ кг}}} = \frac{n_{KCl}}{m_{H_2O, \text{ кг}}} = \frac{0,06}{0,2978} = 0,2 \text{ моль/кг};$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n_{SO_4^{2-}}}{m_{H_2O, \text{ кг}}} = \frac{n_{K_2SO_4}}{m_{H_2O, \text{ кг}}} = \frac{0,006}{0,2978} = 0,02 \text{ моль/кг}.$$

7. Вычислить ионную силу раствора

$$I = 0,5([K^+]z_{K^+}^2 + [Cl^-]z_{Cl^-}^2 + [SO_4^{2-}]z_{SO_4^{2-}}^2) =$$

$$= 0,5(0,242 \cdot 1 + 0,2 \cdot 1 + 0,02 \cdot 4) = 0,241 \text{ моль/кг}.$$

Задачи для решения

1. – 60. Вычислить ионную силу раствора заданной концентрации.

№	Вещество	Концентрация раствора	$d, \text{ г/см}^3$
1	$Al_2(SO_4)_3$	0,15 экв/л	1,009
2	$AlCl_3$	0,55 %	1,007
3	$Al(NO_3)_3$	5,47 г/л	1,01
4	$Al_2(SO_4)_3$	0,9 % (масс.)	1,009
5	$Al(NO_3)_3$	1,05 % (масс.)	1,01
6	$BaCl_2$	1,69 моль/л	1,28
7	$Ba(NO_3)_2$	0,525 моль/л	1,092
8	$CaCl_2$	2,2 %	1,01
9	$Ca(NO_3)_2$	2 %	1,01
10	$CdCl_2$	0,5 моль/л	1,08
11	$Cd(NO_3)_2$	0,5 экв/л	1,04

12	CrCl ₃	0,6 экв/л	1,022
13	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,3 моль/л	1,021
14	Cr(NO ₃) ₃	3%	1,02
15	CuSO ₄	1,037 моль/кг	1,206
16	CuCl ₂	0,04 моль/л	1,009
17	Cu(NO ₃) ₂	1,037 экв/л	1,20
18	FeCl ₃	1,9 моль/л	1,234
19	FeSO ₄	0,3 экв/л	1,02
20	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,3 моль/л	1,03
21	Fe(NO ₃) ₃	0,3 %	1,0
22	H ₂ SO ₄	1,56 моль/л	1,095
23	H ₂ SO ₄	3,4 мол. %	1,109
24	H ₂ SO ₄	5,9 мол. %	1,18
25	H ₃ PO ₄	2,79 моль/л	1,115
26	H ₃ PO ₄	7,3 мол. %	1,181
27	H ₃ PO ₄	3 мол. %	1,08
28	HCl	0,4 мол. %	1,002
29	HCl	1,17 моль/кг	1,05
30	HCl	2%	1,01
31	HCl	17,4 мол. %	1,149
32	Hg(NO ₃) ₂	0,25 моль/л	1,174
33	HNO ₃	5,1 %	1,03
34	HNO ₃	6 г/л	1,01
35	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,18 моль/кг	1,033
36	KMnO ₄	0,25 экв/л	1,027
37	KOH	3 мол. %	1,073
38	KOH	34 %	1,336
39	KOH	6,3 мол. %	1,147
40	KOH	8,107 экв/л	1,336
41	KOH	0,12 моль/кг	1,0
42	MgSO ₄	20 %	1,219
43	MgCl ₂	2 %	1,02
44	Mg(NO ₃) ₂	0,05 моль/л	1,01
45	MnCl ₂	10 %	1,086
46	MnSO ₄	1 %	1,0

47	Na ₂ CO ₃	0,39 моль/л	1,019
48	Na ₂ CO ₃	4,1 %	1,019
49	NaBr	5,8 мол. %	1,21
50	NaBr	26 %	1,21
51	NaCl	7,1 мол. %	1,147
52	NaCl	15 %	1,109
53	NaCl	4,5%	1,03
54	NaOH	13 %	1,142
55	NaOH	1,3 %	1,042
56	NaOH	1,48 г/л	1,0
57	NaOH	0,37 экв/л	1,142
58	Pb(NO ₃) ₂	30 %	1,328
59	ZnSO ₄	1,374 экв/л	1,107
60	ZnSO ₄	87 г/л	1,084

61. Для осаждения в виде хлорида всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора нитрата серебра, потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты. Какова нормальность раствора нитрата серебра, какая масса хлорида серебра выпала в осадок? Найти ионную силу конечного раствора.

62. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 мл раствора серной кислоты. Чему равна нормальность раствора серной кислоты? Найти ионную силу раствора после смешения кислоты и щелочи.

63. Какой объем 0,3 н. раствора серной кислоты требуется для нейтрализации раствора содержащего 0,32 г гидроксида натрия в 40 мл? Найти ионную силу раствора после реакции.

64. На нейтрализацию одного литра раствора, содержащего 1,4 г гидроксида калия, требуется 50 мл раствора фосфорной кислоты. Вычислить нормальность раствора кислоты и ионную силу.

65. Какая масса азотной кислоты содержалась в 0,5 л раствора, если на нейтрализацию его потребовалось 35 мл 0,4 н. раствора гидроксида натрия? Вычислить ионную силу раствора после нейтрализации.

66. Сколько миллилитров 1 н. раствора едкого натра потребуется для полной нейтрализации 300 мл 0,1 М раствора серной кислоты? Вычислить ионную силу раствора после нейтрализации.

67. Сколько миллилитров 0,1 н. едкого натра (NaOH) потребуется для осаждения меди в виде гидроксида из 20 мл раствора сульфата меди, в 1 л которого содержится 10 г меди? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

68. Сколько миллилитров 10 % соляной кислоты плотностью 1,047 г/см³ потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8,5 г гидроксида бария? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

69. Сколько миллилитров раствора соды, содержащего в 1 л 21,2 г соли, надо добавить к 30 мл 0,2 н. раствора хлорида кальция для полного осаждения кальция в виде карбоната? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

70. Сколько граммов гидроксида железа выпадет в осадок, если к 500 мл 0,2 н. раствора хлорида железа (III) (плотность

1,03 г/см³) добавить 5 г гидроксида натрия? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

71. В каком объемном отношении надо смешать растворы гидроксида бария с концентрацией 95,5 г/л и 0,5 н. соляной кислоты для получения раствора с нейтральной средой? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

72. На нейтрализацию 20 мл раствора едкого кали потребовалось 13 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты. Сколько граммов едкого кали содержится в 1 л раствора? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

73. Сколько миллилитров раствора нитрата серебра, содержащего 5 г/л серебра, надо добавить к 10 мл 0,2 н. раствора хлорида натрия, чтобы полностью удалить из раствора ионы хлора? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

74. Сколько миллилитров 2 н. серной кислоты потребуется для превращения 1,56 г гидроксида алюминия в сульфат алюминия? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

75. Сколько граммов карбоната кальция можно растворить в 100 мл 20 % соляной кислоты плотностью 1,1 г/см³? Вычислить объем, который займет выделившийся газ при нормальных условиях и ионную силу полученного раствора.

76. К 5 г цинка прибавили 100 мл 10,2 % соляной кислоты (плотность раствора 1,05 г/см³). Какое вещество, и в каком количе-

стве осталось в избытке? Вычислить объем выделившегося водорода при 20°C и 750 мм рт. ст. и ионную силу полученного раствора.

77. На нейтрализацию 20 мл 5,66 % раствора гидроксида калия плотностью 1,053 г/см³ пошло 12,1 мл раствора серной кислоты плотностью 1,052 г/см³. Определить концентрацию (%) раствора серной кислоты и ионную силу конечного раствора.

78. Какое количество миллилитров 0,5 н. раствора сульфата натрия надо прилить к 100 мл 16 % раствора хлорида бария плотностью 1,156 г/см³, чтобы полностью осадить сульфат-ион? Определить ионную силу конечного раствора.

79. На нейтрализацию 50 мл раствора фосфорной кислоты плотностью 1,01 г/см³ израсходовано 31,2 г 1 н. раствора гидроксида натрия плотностью 1,04 г/см³. Определить концентрацию (%) фосфорной кислоты и ионную силу конечного раствора.

80. 10 г сплава меди с цинком обработали соляной кислотой (объем раствора 1,5 л, концентрация 0,02 н.). При этом выделилось 570 мл водорода, измеренных при температуре 27°C и давлении 1 атм. Определить состав сплава и выразить его в массовых и мольных долях. Вычислить ионную силу раствора после реакции.

81. При растворении 15 г сплава серебра с алюминием раствором едкого натра объемом 0,5 л и концентрацией 1,25 г/л выделилось 13 мл водорода измеренного при температуре 57°C и давлении $15 \cdot 10^5$ Па. Определить состав сплава и выразить его в массовых и мольных долях. Вычислить ионную силу раствора после реакции.

82. Растворили в 100 мл 0,05 н. азотной кислоты 5 г сплава меди и золота. При этом выделилось 0,99 мл оксида азота (II), измеренных при температуре 37°C и давлении $1,2 \cdot 10^5$ Па. Определить состав сплава и выразить его в массовых и мольных долях. Вычислить ионную силу раствора после реакции.

83. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты потребовалось 8 мл раствора гидроксида натрия. Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

84. Какой объем 0,2 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,51 г гидроксида калия в 30 мл? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

85. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 150 мл 0,4 н. раствора соляной кислоты прибавить 250 мл 0,2 н. раствора гидроксида натрия? Вычислить ионную силу раствора после реакции.

86. Определить эквивалентную массу кислоты, если на нейтрализацию раствора, содержащего 0,63 г кислоты, израсходовано 20 мл 0,5 н. раствора щелочи. Вычислить ионную силу раствора щелочи.

87. На нейтрализацию раствора, содержащего 4,05 г кислоты, израсходовано 40 мл раствора едкого натра (NaOH) концентрацией 10 % плотностью $1,109 \text{ г/см}^3$. Определить эквивалентную массу кислоты. Вычислить ионную силу раствора щелочи.

88. К 50 л раствора фосфорной кислоты концентрацией 8 % плотностью $1,042 \text{ г/см}^3$ прибавили 2 л фосфата натрия концентрацией 5 г/л. Рассчитать молярную концентрацию фосфат-иона в полученном растворе и его ионную силу.

89. На нейтрализацию 10 мл раствора серной кислоты концентрацией 22 % плотностью $1,155 \text{ г/см}^3$ потребовалось 50 мл раствора щелочи концентрацией 41,6 г/л. Определить из этих данных эквивалентную массу щелочи и ионную силу конечного раствора.

90. Смешали 4 мл серной кислоты концентрацией 40 % (плотность $1,303 \text{ г/см}^3$) и 200 мл серной кислоты, концентрацией 0,001 моль/л. Рассчитать нормальную концентрацию и ионную силу полученного раствора.

91. Смешали 8 л раствора соляной кислоты концентрацией 4 моль/л и 11 л раствора ее же концентрацией 2 г/л. Рассчитать концентрацию полученного раствора (г/л) и его ионную силу .

92. К 1,2 л 1,8 н. раствора сульфата хрома (III) добавили 3 л 1 % раствора гидроксида аммония (плотность равна 1 г/см^3). Рассчитать ионную силу полученного раствора.

93. К раствору объемом 30 мл, содержащему 10 г серной кислоты в 100 мл раствора, прибавили 40 мл раствора NaOH, содержащего 9 г гидроксида натрия в 100 мл раствора. Найти молярную концентрацию того вещества, которое останется в избытке и ионную силу полученного раствора.

94. Смешали раствор нитрата серебра, концентрацией 1 % плотностью $1,01 \text{ г/см}^3$ и раствор соляной кислоты концентрацией 5 % (плотность $1,02 \text{ г/см}^3$) в соотношении 3:4. Рассчитать молярную концентрацию нитрат-иона в полученном растворе и ионную силу полученного раствора.

95. Какой объем раствора серной кислоты концентрацией 10 % (плотность $1,07 \text{ г/см}^3$) потребуется для полной нейтрализации 0,5 л раствора NaOH концентрацией 16 г/л? Вычислить ионную силу конечного раствора.

96. Смешали 10 мл раствора HCl концентрацией 10 % (плотность $1,047 \text{ г/см}^3$) и 10 мл раствора HCl концентрацией 6 % (плотность $1,028 \text{ г/см}^3$). Рассчитать массовую долю и молярную концентрацию соляной кислоты в полученном растворе и его ионную силу.

97. Из раствора нитрата серебра концентрацией 2 % (плотность $1,015 \text{ г/см}^3$) по реакции с хлоридом натрия образуется 14,35 г. хлорида серебра. Вычислить исходный объем раствора нитрата серебра и ионную силу конечного раствора.

98. Сколько миллилитров 0,5 н. раствора сульфата натрия нужно прилить к 100 мл раствора хлорида бария концентрацией 16 % (плотность $1,156 \text{ г/см}^3$), чтобы полностью осадить сульфат-ионы? Найти ионную силу конечного раствора.

99. Металл вытеснил из 100 мл соляной кислоты 348 мл водорода, измеренного при 20°C и 99,5 кПа. Рассчитать нормальную

концентрацию хлорида металла в полученном растворе и его ионную силу.

100. К 30 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата алюминия (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора карбоната натрия (плотность $1,15 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определить ионную силу конечного раствора.

101. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида хрома (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфида натрия (плотность $1,15 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки. Определите ионную силу конечного раствора.

102. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида железа (III) (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$) прилили 15 мл горячего 20 %-ного водного раствора силиката натрия (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

103. К 40 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата хрома (III) (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) прилили 10 мл горячего 20 %-ного водного раствора карбоната натрия (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

104. К 25 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата железа (III) (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) прилили 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора карбоната натрия (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$). Смесь ос-

тавили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

105. К 30 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата алюминия (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфида натрия (плотность $1,15 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

106. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида хрома (III) (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора карбоната натрия (плотность $1,15 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

107. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида хрома (III) (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора силиката натрия (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

108. К 20 мл горячего 20 %-ного водного раствора хлорида железа (III) (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$) прилили 20 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфида натрия (плотность $1,15 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

109. К 40 мл горячего 10 %-ного водного раствора сульфата алюминия (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) прилили 20 мл горячего 20 %-ного

водного раствора силиката натрия (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$). Смесь оставили на сутки на воздухе. Определите ионную силу конечного раствора.

110. В раствор, содержащий нитрат калия, нитрат серебра и нитрат меди (II) массой 250 г поместили железные опилки, массой $1,25 \text{ г}$. Какие металлы и в каком количестве выделяются из раствора, если содержание солей металлов в исходном растворе следующее: нитрат калия $0,5 \%$, нитрат меди $0,94 \%$, нитрат серебра $1,021 \%$? Вычислить ионную силу конечного раствора.

111. К 20 мл $0,1 \text{ М}$ раствора нитрата свинца (II) прилили 20 мл $0,15 \text{ н.}$ раствора иодида калия. Найти массу образовавшегося осадка и вычислить ионную силу конечного раствора.

112. К 200 мл раствора, содержащего $0,3 \text{ г}$ сульфида калия прибавили 300 мл $0,1 \%$ раствора серной кислоты (плотность – $1,0 \text{ г/см}^3$). Найти объем выделившегося газа ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм.}$) и ионную силу конечного раствора.

113. Смешали 200 мл 4% раствора сульфата меди (II) (плотность $1,04 \text{ г/см}^3$) и 400 мл 1% раствора гидроксида натрия (плотностью 1 г/см^3). Определить массу осадка и ионную силу конечного раствора.

114. 5 г карбоната кальция растворили в 150 мл 4% соляной кислоты (плотность $1,02 \text{ г/см}^3$). Найти объем выделившегося углекислого газа и ионную силу конечного раствора.

115. Смешали 200 мл 0,1 н. раствора бромида алюминия и 120 мл 0,15 н. раствора нитрата серебра. Определить ионную силу конечного раствора и массу образовавшегося осадка.

116. К 5 г сульфиды натрия прилили 500 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Определить объем сероводорода и ионную силу конечного раствора.

117. К 50 мл 1,5 % раствора гидроксида бария (плотность 1,008 г/см³) прилили 300 мл 2 % раствора соляной кислоты (плотность 1,01 г/см³). Вычислить ионную силу конечного раствора.

118. 1,546 г гидроксида железа (III) растворили в 300 мл азотной кислоты, концентрацией 10,5 г/л. Определить концентрацию нитрата железа (III) в полученном растворе и ионную силу этого раствора.

119. Смешали растворы хлорида железа (III) и гидроксида калия в объемном соотношении 1:1 (по 2 литра) и одинаковой концентрацией 1 г/л. Определить ионную силу полученного раствора.

120. К 150 мл 0,1 н. нитрата бария прилили 100 мл 0,1 н. раствора сульфата натрия. Определить массу сульфата бария и ионную силу получившегося раствора.

2. Кислотно-основные свойства растворов электролитов

Для характеристики кислотно-основных свойств растворов используют водородный показатель рН, равный отрицательному значению десятичного логарифма активности ионов водорода. Аналогично рассчитывают гидроксильный показатель рОН, равный от-

рицательному значению десятичного логарифма активности ионов гидроксила:

$$pH = -\lg a_{H^+} = \lg(\gamma_{H^+} [H^+]); \quad (2.1)$$

$$pOH = -\lg a_{OH^-} = \lg(\gamma_{OH^-} [OH^-]). \quad (2.2)$$

$$pH + pOH = 14. \quad (2.3)$$

2.1. Равновесия в растворах сильных кислот и оснований

2.1.1. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований

Для сильных кислот и щелочей, полностью диссоциированных на ионы,

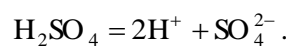
$$[H^+] = zC_k \text{ и } [OH^-] = zC_{щ}, \quad (2.4)$$

где C_k и $C_{щ}$ – моляльные концентрации кислоты и, соответственно, щелочи, z – основность кислоты или кислотность основания.

Пример 4.

Вычислить pH раствора серной кислоты концентрацией 0,005 моль/кг в воде и в растворе хлорида алюминия концентрацией 0,005 моль/кг.

Решение. 1. Составить уравнение диссоциации серной кислоты:



2. Согласно уравнению диссоциации концентрация катионов водорода $[H^+] = 2C_{H_2SO_4}$, концентрация сульфат-ионов $[SO_4^{2-}] = C_{H_2SO_4}$.

3. Оценить pH раствора по концентрации катионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 2C_{H_2SO_4} = -\lg 0,01 = 2.$$

4. Вычислить ионную силу раствора:

$$\begin{aligned} I &= 0,5([H^+]z_{H^+}^2 + [SO_4^{2-}]z_{SO_4^{2-}}^2) = \\ &= 0,5 \cdot (2 \cdot 0,005 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot (-2)^2) = 0,015 \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

5. Вычислить значение коэффициента активности катионов водорода:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{H^+} &= -0,51z_{H^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} - 0,2 \cdot 0,015 \right) = -0,055; \\ \gamma_{H^+} &= 10^{\lg \gamma_{H^+}} = 10^{-0,054} = 0,88. \end{aligned}$$

6. Вычислить значение активности катионов водорода в растворе серной кислоты:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+] = 0,88 \cdot 0,01 = 8,8 \cdot 10^{-3}.$$

7. Вычислить значение pH:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(8,83 \cdot 10^{-3}) = 2,06.$$

8. Вычислить ионную силу раствора, содержащего серную кислоту и хлорид алюминия

$$\begin{aligned} I &= 0,5([\text{H}^+]z_{\text{H}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}]z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + [\text{Al}^{3+}]z_{\text{Al}^{3+}}^2 + [\text{Cl}^-]z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ &= 0,5(2C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1^2 + C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot (-2)^2 + C_{\text{AlCl}_3} \cdot 3^2 + 3C_{\text{AlCl}_3} \cdot (-1)^2) = \\ &= 0,5(2 \cdot 0,005 + 0,005 \cdot 4 + 0,005 \cdot 9 + 3 \cdot 0,005) = 0,045 \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

9. Вычислить коэффициент активности катионов водорода

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{H}^+} &= -0,51z_{\text{H}^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,045}}{1 + \sqrt{0,045}} - 0,2 \cdot 0,045 \right) = -0,089; \\ \gamma_{\text{H}^+} &= 10^{\lg \gamma_{\text{H}^+}} = 10^{-0,089} = 0,81. \end{aligned}$$

10. Вычислить pH раствора серной кислоты в присутствии хлорида алюминия

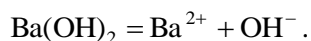
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(0,81 \cdot 0,01) = 2,09.$$

Вывод: увеличение ионной силы раствора приводит к снижению активности катионов водорода и снижению pH.

Пример 5.

Вычислить pH раствора гидроксида бария концентрацией 0,005 моль/кг в воде и после смешивания 500 мл раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и 320 мл раствора сульфата натрия концентрацией 0,0125 моль/л.

Решение. 1. Составить уравнение диссоциации гидроксида бария:



2. Согласно уравнению диссоциации концентрация гидроксил-ионов $[\text{OH}^-] = 2C_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$, концентрация катионов бария $[\text{Ba}^{2+}] = C_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$.

3. Оценить pH раствора гидроксида бария по концентрации гидроксил-ионов

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg 2C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 14 + \lg 2 \cdot 0,005 = 12.$$

4. Вычислить ионную силу раствора:

$$\begin{aligned} I &= 0,5([\text{Ba}^{2+}]z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + [\text{OH}^-]z_{\text{OH}^-}^2) = \\ &= 0,5[C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \cdot 2^2 + 2C_{\text{Ba}(\text{OH})_2}(-1)^2] = \\ &= 0,5 \cdot (2 \cdot 0,005 + 0,005 \cdot 4) = 0,015 \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

5. Вычислить значение коэффициента активности гидроксид-ионов:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{OH}^-} &= -0,51z_{\text{OH}^-}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} - 0,2 \cdot 0,015 \right) = -0,054; \\ \gamma_{\text{OH}^-} &= 10^{\lg \gamma_{\text{OH}^-}} = 10^{-0,054} = 0,883. \end{aligned}$$

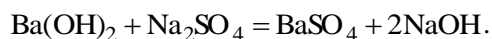
6. Вычислить значение активности гидроксил-ионов в растворе гидроксида бария:

$$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = 0,883 \cdot 0,01 = 8,83 \cdot 10^{-3}.$$

8. Вычислить значение pH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-} = 14 + \lg(8,83 \cdot 10^{-3}) = 11,946.$$

9. Составить уравнение реакции гидроксида бария и сульфата натрия



10. Для раствора гидроксида бария вычислить количество растворенного вещества и массу воды

$$\begin{aligned} C_{m, \text{Ba}(\text{OH})_2} &= \frac{n_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{r}}} \cdot 1000 = \\ &= \frac{n_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{m_{\text{p-p}, \text{Ba}(\text{OH})_2} - m_{\text{Ba}(\text{OH})_2}} \cdot 1000 = \\ &= \frac{n_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{V_{\text{p-p}, \text{Ba}(\text{OH})_2} d_{\text{p-p}} - n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2}} \cdot 1000, \\ n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} &= \frac{C_{m, \text{Ba}(\text{OH})_2} V_{\text{p-p}, \text{Ba}(\text{OH})_2} d_{\text{p-p}}}{1000 + C_{m, \text{Ba}(\text{OH})_2} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2}} = \\ &= \frac{0,005 \cdot 500 \cdot 1}{1000 + 0,005 \cdot 171} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ba(OH)}_2} &= m_{\text{p-p, Ba(OH)}_2} - m_{\text{Ba(OH)}_2} = \\
&= m_{\text{p-p, Ba(OH)}_2} - n_{\text{Ba(OH)}_2} \cdot M_{\text{Ba(OH)}_2} = \\
&= 500 - 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 171 = 499,6 \text{ г.}
\end{aligned}$$

11. Для раствора сульфата натрия вычислить количество растворенного вещества и массу воды

$$C_N = zC_M = z \frac{n_{\text{p.в.}}}{V_{\text{p-p}}}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= \frac{C_{N, \text{Na}_2\text{SO}_4} V_{\text{p-p, Na}_2\text{SO}_4}}{z} = \\
&= \frac{0,0125 \cdot 0,32}{2} = 0,002 \text{ моль.}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= m_{\text{p-p, Na}_2\text{SO}_4} - m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \\
&= V_{\text{p-p, Na}_2\text{SO}_4} d_{\text{p-p, Na}_2\text{SO}_4} - n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \\
&= 320 \cdot 1 - 0,002 \cdot 142 = 319,7 \text{ г.}
\end{aligned}$$

12. Составить материальный баланс реакции

вещество	Ba(OH) ₂	Na ₂ SO ₄	BaSO ₄	NaCl
было	2,5 ммоль	2 ммоль	0	0
реакция	-2 ммоль	-2 ммоль	+2 ммоль	+2·2=4 ммоль
итого	0,5 ммоль	0 ммоль	2 ммоль	4 ммоль

13. Вычислить моляльные концентрации ионов в конечном растворе

$$C_m = \frac{n}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n}{m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ba(OH)}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4}} = \frac{n}{0,4996 + 0,3197} = \frac{n}{0,8193};$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ba}^{2+}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{Ba(OH)}_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{0,8193} = 0,61 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг};$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_{\text{Na}^+}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{0,8193} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг};$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{n_{\text{OH}^-}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2n_{\text{Ba(OH)}_2} + n_{\text{NaOH}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= \frac{2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-3}}{0,8193} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

14. Вычислить ионную силу раствора

$$\begin{aligned} I &= 0,5([\text{Ba}^{2+}]z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + [\text{Na}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{OH}^-]z_{\text{OH}^-}^2) = \\ &= 0,5(0,61 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 4,9 \cdot 10^{-3} + 6,1 \cdot 10^{-3}) = 6,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

15. Вычислить коэффициент активности гидроксид-иона

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{OH}^-} &= -0,51z_{\text{OH}^-}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{6,72 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{6,72 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 6,72 \cdot 10^{-3} \right) = -0,04; \end{aligned}$$

$$\gamma_{\text{OH}^-} = 10^{\lg \gamma_{\text{OH}^-}} = 10^{-0,04} = 0,91.$$

16. Вычислить pH раствора

$$\text{pH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-} = 14 + \lg(0,91 \cdot 6,1 \cdot 10^{-3}) = 11,7.$$

2.1.2. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований при разбавлении раствора

Разбавление раствора сильного электролита в приближении идеального раствора учитывают по уравнениям:

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \lg n \quad (2.5)$$

в кислой среде и

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 - \lg n \quad (2.6)$$

в щелочной среде, где индекс 1 относится к исходному раствору (до разбавления), индекс 2 – к конечному раствору (после разбавления).

Во всех прочих случаях требуется учесть изменение ионной силы раствора при его разбавлении.

Пример 6.

Определить значение pH при разбавлении раствора одноосновной кислоты с $\text{pH} = 5,5$ в 100 раз.

Решение. 1. Найти концентрацию ионов водорода в конечном растворе $[\text{H}^+]_2$:

$$[\text{H}^+]_2 = 10^{-7} + \frac{zC_K}{2n} = 10^{-7} + \frac{1 \cdot 10^{-5,5}}{2 \cdot 100} = 1,15 \cdot 10^{-7}.$$

2. Вычислить его pH:

$$\text{pH}_2 = -\lg[\text{H}^+]_2 = -\lg 1,15 \cdot 10^{-7} = 6,9.$$

Пример 7.

Найти pH раствора при разбавлении 20 л серной кислоты концентрацией 40 % ($d = 1,25 \text{ г/см}^3$) 10 м^3 воды.

Решение. 1. Вычислить количество вещества серной кислоты

$$\begin{aligned}n_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{\omega}{100} \cdot \frac{m_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \\ &= \frac{\omega}{100} \cdot \frac{V_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} d_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{40}{100} \cdot \frac{20 \cdot 10^3 \cdot 1,303}{98} = 106,4 \text{ моль.}\end{aligned}$$

и массу воды

$$\begin{aligned}m_{\text{H}_2\text{O}}^i &= \frac{100 - \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{100} m_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{100 - \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{100} V_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} d_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \\ &= \frac{100 - 40}{100} 20 \cdot 10^3 \cdot 1,303 = 15,6 \text{ кг.}\end{aligned}$$

2. Вычислить массу воды после разбавления раствора

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^k = m_{\text{H}_2\text{O}}^i + m_{\text{H}_2\text{O}} = 15,6 + 10000 = 10015,6 \text{ кг}$$

и новую концентрацию серной кислоты

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}^k} = \frac{106,4}{10015,6} = 0,011 \text{ моль/кг.}$$

3. Вычислить ионную силу конечного раствора

$$\begin{aligned}
I &= 0,5([H^+]z_{H^+}^2 + [SO_4^{2-}]z_{SO_4^{2-}}^2) = \\
&= 0,5[2C_{H_2SO_4} \cdot 1^2 + C_{H_2SO_4}(-2)^2] = \\
&= 0,5 \cdot (2 \cdot 0,011 \cdot 1^2 + 0,011 \cdot (-2)^2) = 0,033 \text{ моль/кг}.
\end{aligned}$$

4. Рассчитать коэффициент активности катионов водорода

$$\begin{aligned}
\lg \gamma_{H^+} &= -0,51z_{H^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\
&= -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,033}}{1+\sqrt{0,033}} - 0,2 \cdot 0,033 \right) = -0,075; \\
\gamma_{H^+} &= 10^{\lg \gamma_{H^+}} = 10^{-0,075} = 0,84.
\end{aligned}$$

5. Вычислить pH раствора

$$\begin{aligned}
\text{pH} &= -\lg a_{H^+} = -\lg(\gamma_{H^+} [H^+]) = \\
&= -\lg(\gamma_{H^+} 2C_{H_2SO_4}) = -\lg(0,84 \cdot 2 \cdot 0,011) = 1,73.
\end{aligned}$$

В среде, близкой к нейтральной, необходимо принять во внимание диссоциацию воды, в результате которой образуются ионы H^+ и OH^- .

$$[H^+] = \frac{zC_k}{2n} + \sqrt{\frac{z^2 C_k^2}{4n^2} + 10^{-14}} \cong 10^{-7} + \frac{zC_k}{2n}, \quad (2.7)$$

$$[OH^-] = \frac{zC_{ш}}{2n} + \sqrt{\frac{z^2 C_{ш}^2}{4n^2} + 10^{-14}} \cong 10^{-7} + \frac{zC_{ш}}{2n}. \quad (2.8)$$

Замечание: уравнения (2.7) и (2.8) пригодны для расчета только бинарных растворов, т.к. только в этом случае коэффициент активности можно принять равным единице.

2.1.3. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований при смешивании растворов

При смешивании растворов сильных кислот и оснований возможны два варианта.

1. $pH_1 < 7$ и $pH_2 < 7$ или $pH_1 > 7$ и $pH_2 > 7$, то есть смешивают два кислых или два щелочных раствора:

$$[H^+]_3 = \frac{n_{(H^+)_1} + n_{(H^+)_2}}{V_1 + V_2} = \frac{[H^+]_1 V_1 + [H^+]_2 V_2}{V_1 + V_2}, \quad (2.9)$$

$$[OH^-]_3 = \frac{n_{(OH^-)_1} + n_{(OH^-)_2}}{V_1 + V_2} = \frac{[OH^-]_1 V_1 + [OH^-]_2 V_2}{V_1 + V_2}. \quad (2.10)$$

2. $pH_1 < 7$, $pH_2 > 7$, то есть смешивают кислый и щелочной растворы. В этом случае конечную концентрацию раствора рассчитывают по веществу, взятому в избытке.

$$\text{В избытке кислота: } [H^+]_3 = \frac{[H^+]_1 V_1 - [OH^-]_2 V_2}{V_1 + V_2}. \quad (2.11)$$

$$\text{В избытке щелочь: } [OH^-]_3 = \frac{[OH^-]_2 V_2 - [H^+]_1 V_1}{V_1 + V_2}. \quad (2.12)$$

Пример 8.

Определить значение pH при смешении 10 л раствора с pH = 2 и 17 л раствора с pH = 4.

Решение. 1. Найти концентрацию ионов водорода в конечном растворе $[H^+]_3$

$$[H^+]_3 = \frac{10^{-pH_1} V_1 + 10^{-pH_2} V_2}{V_1 + V_2} = \frac{10^{-2} \cdot 10 + 10^{-4} \cdot 12}{10 + 12} = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

2. Вычислить pH₃:

$$pH_3 = -\lg[H^+]_3 = -\lg(4,6 \cdot 10^{-3}) = 2,33.$$

Пример 9.

Определить значение pH при смешении 10 л раствора с pH = 12 и 17 л раствора с pH = 2.

Решение. 1. Найти количество вещества катионов водорода

$$n_{H^+} = [H^+] V_K = 10^{-pH} V_K = 10^{-2} \cdot 17 = 0,17 \text{ моль.}$$

2. Найти количество вещества анионов гидроксидов

$$n_{OH^-} = [OH^-] V_{Щ} = 10^{-pOH} V_{Щ} = 10^{-(14-12)} \cdot 10 = 0,1 \text{ моль.}$$

3. В избытке находятся катионы водорода, следовательно, pH конечного раствора:

$$pH = -\lg\left(\frac{n_{H^+} - n_{OH^-}}{V_K + V_{Щ}}\right) = -\lg\left(\frac{0,17 - 0,1}{10 + 17}\right) = 2,59.$$

Пример 10.

Вычислить pH раствора, полученного при смешивании 100 мл раствора серной кислоты концентрацией 2,5 % ($d_{\text{р-р}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,015 \text{ г/см}^3$) и 120 мл раствора гидроксида калия концентрацией 2 % ($d_{\text{р-р}}^{\text{KOH}} = 1,016 \text{ г/см}^3$).

Решение. 1. Найти массу и количество вещества серной кислоты

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{100} m_{\text{р-р}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{100} V_{\text{р-р}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} d_{\text{р-р}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \\ = \frac{2,5}{100} 100 \cdot 1,015 = 2,54 \text{ г};$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{2,54}{98} = 0,026 \text{ моль.}$$

2. Найти массу и количество вещества гидроксида калия

$$m_{\text{KOH}} = \frac{\omega_{\text{KOH}}}{100} m_{\text{р-р}}^{\text{KOH}} = \frac{\omega_{\text{KOH}}}{100} V_{\text{р-р}}^{\text{KOH}} d_{\text{р-р}}^{\text{KOH}} = \\ = \frac{2,0}{100} 120 \cdot 1,016 = 2,44 \text{ г};$$

$$n_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = \frac{2,44}{56} = 0,044 \text{ моль.}$$

3. Найти массу воды в растворах серной кислоты и гидроксида калия.

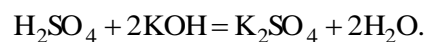
$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} d_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} =$$

$$= 100 \cdot 1,015 - 2,54 = 101,5 - 2,54 = 98,96 \text{ г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{KOH}} = m_{\text{p-p}}^{\text{KOH}} - m_{\text{KOH}} = V_{\text{p-p}}^{\text{KOH}} d_{\text{p-p}}^{\text{KOH}} - m_{\text{KOH}} =$$

$$= 120 \cdot 1,016 - 2,44 = 121,92 - 2,44 = 119,48 \text{ г}.$$

4. Составить уравнение реакции между серной кислотой и гидроксидом калия



Из уравнения реакции следует, что на n моль серной кислоты приходится $2n$ моль гидроксида калия, при этом образуется n моль сульфата калия и $2n$ моль воды. На $0,026$ моль H_2SO_4 должно расходоваться $2 \cdot 0,026 = 0,052$ моль KOH , следовательно, гидроксид калия находится в недостатке и служит основой для составления материального баланса реакции.

5. Составить материальный баланс реакции

	$0,5n$	n	$0,5n$	n
вещество	H_2SO_4	KOH	K_2SO_4	H_2O
было	0,026	0,044	0	0
реакция	-0,022	-0,044	+0,022	0,044
итого	0,004	0	0,022	0,044

6. Найти массу воды в конечном растворе

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{KOH}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{р-ция}} =$$

$$= 98,96 + 119,48 + 0,044 \cdot 18 = 219,23 \text{ г}.$$

7. Вычислить моляльные концентрации ионов в конечном растворе

$$[\text{H}^+] = \frac{n_{\text{H}^+}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \cdot 0,004}{219,23} \cdot 10^3 = 0,036 \text{ моль/кг};$$

$$[\text{K}^+] = \frac{n_{\text{K}^+}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2n_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \cdot 0,022}{219,23} \cdot 10^3 = 0,201 \text{ моль/кг};$$

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= \frac{0,004 + 0,022}{219,23} \cdot 10^3 = 0,119 \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

8. Вычислить ионную силу конечного раствора

$$\begin{aligned} I &= 0,5([\text{H}^+]z_{\text{H}^+}^2 + [\text{K}^+]z_{\text{K}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}]z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= 0,5(0,036 + 0,201 + 0,119 \cdot 4) = 0,357. \end{aligned}$$

9. Вычислить коэффициент активности катионов водорода

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{H}^+} &= -0,51z_{\text{H}^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,357}}{1 + \sqrt{0,357}} - 0,2 \cdot 0,357 \right) = -0,15; \\ \gamma_{\text{H}^+} &= 10^{\lg \gamma_{\text{H}^+}} = 10^{-0,15} = 0,71. \end{aligned}$$

10. Вычислить pH конечного раствора

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(\gamma_{H^+} [H^+]) = -\lg(0,71 \cdot 0,036) = 1,59.$$

Задачи для решения

I. Вычислить pH раствора сильного электролита в воде и в присутствии индифферентного электролита

№	Электролит 1	C	Электролит 2	C ₂	d
121.	Ba(OH) ₂	0,5 %	NaCl	2 %	
122.	Ba(OH) ₂	1 %	NaNO ₃	3 %	
123.	Ba(OH) ₂	0,01 М	KCl	5 %	
124.	Ba(OH) ₂	0,05 г/л	KNO ₃	5 %	
125.	Ba(OH) ₂	0,1 г/л	CaCl ₂	3 %	
126.	Ca(OH) ₂	0,07 %	Ca(NO ₃) ₂	3 %	
127.	Ca(OH) ₂	0,02 н.	BaCl ₂	5 %	
128.	Ca(OH) ₂	0,03 %	Ba(NO ₃) ₂	5 %	
129.	Ca(OH) ₂	0,09 г/л	NaCl	1 %	
130.	CsOH	0,05 %	NaNO ₃	3 %	
131.	CsOH	2 %	KCl	1,5 %	
132.	KOH	0,577 %	KNO ₃	2 г/л	
133.	KOH	0,001 н.	CaCl ₂	3 г/л	
134.	KOH	5,8 г/л	Ca(NO ₃) ₂	5 г/л	
135.	KOH	3 г/л	BaCl ₂	5 г/л	
136.	KOH	4 г/л	Ba(NO ₃) ₂	3 г/л	
137.	LiOH	0,008 н.	Na ₂ SO ₄	4 г/л	
138.	LiOH	1 %	K ₂ SO ₄	2 г/л	
139.	LiOH	1,6 %	LiCl	1 г/л	
140.	NaOH	2,5 г/л	LiNO ₃	2 %	
141.	NaOH	0,5 %	NaCl	3 %	
142.	NaOH	3 %	NaNO ₃	5 %	
143.	NaOH	1 %	KCl	5 %	
144.	RbOH	0,5 %	KNO ₃	3 %	
145.	RbOH	4 г/л	CaCl ₂	3 %	
146.	RbOH	0,3 г/л	Ca(NO ₃) ₂	5 %	

147.	Sr(OH) ₂	2 %	BaCl ₂	5 %	
148.	Sr(OH) ₂	1,73 %	Ba(NO ₃) ₂	1 %	
149.	Sr(OH) ₂	5·10 ⁻⁴ M	KCl	3 %	
150.	Sr(OH) ₂	0,05 г/л	KNO ₃	1,5 %	
151.	H ₂ SO ₄	0,1 н.	LiCl	2 г/л	
152.	H ₂ SO ₄	0,5 %	LiNO ₃	3 г/л	
153.	H ₂ SO ₄	0,005 M	Al ₂ (SO ₄) ₃	5 г/л	
154.	H ₂ SO ₄	0,6 %	FeCl ₃	5 г/л	
155.	H ₂ SO ₄	0,3 %	CuSO ₄	3 г/л	
156.	H ₂ SO ₄	0,03 н.	Cu(NO ₃) ₂	4 г/л	
157.	H ₂ SO ₄	0,0012 M	FeSO ₄	2 г/л	
158.	H ₂ SO ₄	0,1 %	NaCl	1 г/л	
159.	H ₂ SO ₄	1,73 %	NaNO ₃	2 %	
160.	HCl	1,36 %	KCl	3 %	
161.	HCl	1,0 %	KNO ₃	5 %	
162.	HCl	0,3 %	CaCl ₂	5 %	
163.	HCl	0,01 н.	Ca(NO ₃) ₂	3 %	
164.	HCl	0,006 M	BaCl ₂	3 %	
165.	HCl	0,2 %	Ba(NO ₃) ₂	5 %	
166.	HCl	0,2 %	KCl	5 %	
167.	HBr	0,3 %	KNO ₃	1 %	
168.	HBr	0,01 н.	LiCl	3 %	
169.	HI	0,006 M	LiNO ₃	1,5 %	
170.	HI	0,2 %	Al ₂ (SO ₄) ₃	2 г/л	
171.	HClO ₄	0,3 %	FeCl ₃	3 г/л	
172.	HClO ₄	0,8 %	CuSO ₄	5 г/л	
173.	HNO ₃	3 %	Cu(NO ₃) ₂	5 г/л	
174.	HNO ₃	0,7 %	NaCl	3 г/л	
175.	HNO ₃	0,05 г/л	NaNO ₃	4 г/л	
176.	HNO ₃	0,6 г/л	KCl	2 г/л	
177.	HNO ₃	0,06 г/л	KNO ₃	1 г/л	
178.	H ₂ S ₂ O ₃	5 г/л	KCl	4 г/л	
179.	H ₂ S ₂ O ₃	6 %	KNO ₃	2 г/л	
180.	H ₂ S ₂ O ₃	0,001 н.	LiCl	1 г/л	

II. Вычислить pH конечного раствора при смешении электролитов. Плотность раствора принять равной 1.

	Электролит 1	C	Электролит 2	C ₂	V ₁ /V ₂
181.	Ba(OH) ₂	0,5 %	Na ₂ SO ₄	2 %	
182.	Ba(OH) ₂	1 %	K ₂ SO ₄	3 %	
183.	Ba(OH) ₂	0,01 M	K ₂ CrO ₄	5 %	
184.	Ba(OH) ₂	0,05 г/л	Na ₂ CrO ₄	5 %	
185.	Ba(OH) ₂	0,1 г/л	K ₂ Cr ₂ O ₇	3 %	
186.	Ba(OH) ₂	0,5 %	Na ₂ C ₂ O ₄	3 %	
187.	Ba(OH) ₂	1 %	Na ₂ CO ₃	5 %	
188.	Ba(OH) ₂	0,01 M	KMnO ₄	5 %	
189.	Ca(OH) ₂	0,07 %	K ₃ PO ₄	3 %	
190.	Ca(OH) ₂	0,02 н.	Na ₂ C ₂ O ₄	5 %	
191.	Ca(OH) ₂	0,03 %	Na ₃ PO ₄	5 %	
192.	Ca(OH) ₂	0,09 г/л	NaF	1 %	
193.	Ca(OH) ₂	0,1 %	Na ₂ CO ₃	5 %	
194.	Ca(OH) ₂	1,73 %	K ₃ PO ₄	1 %	
195.	Ca(OH) ₂	1,36 %	Na ₂ C ₂ O ₄	3 %	
196.	Sr(OH) ₂	4 г/л	Na ₂ SO ₄	3 %	
197.	Sr(OH) ₂	0,3 г/л	K ₂ SO ₄	5 %	
198.	Sr(OH) ₂	2 %	K ₂ CrO ₄	5 %	
199.	Sr(OH) ₂	1,73 %	Na ₂ CrO ₄	1 %	
200.	Sr(OH) ₂	5·10 ⁻⁴ M	K ₂ Cr ₂ O ₇	3 %	
201.	Sr(OH) ₂	0,1 %	Na ₂ CO ₃	5 г/л	
202.	Sr(OH) ₂	1,73 %	Na ₂ C ₂ O ₄	5 г/л	
203.	Sr(OH) ₂	1,36 %	NaF	3 г/л	
204.	H ₂ SO ₄	0,05 г/л	BaCl ₂	1,5 %	
205.	H ₂ SO ₄	0,1 н.	Ba(NO ₃) ₂	2 г/л	
206.	H ₂ SO ₄	0,5 %	Mg(NO ₃) ₂	3 г/л	
207.	H ₂ SO ₄	0,005 M	MgCl ₂	5 г/л	
208.	H ₂ SO ₄	0,6 %	SrCl ₂	5 г/л	
209.	H ₂ SO ₄	0,3 %	CeCl ₃	3 г/л	
210.	H ₂ SO ₄	0,03 н.	Y(NO ₃) ₃	4 г/л	

211.	H ₂ SO ₄	0,0012 M	Pb(NO ₃) ₂	2 г/л	
212.	H ₂ SO ₄	0,1 %	AgNO ₃	1 г/л	
213.	HCl	1,73 %	Pb(NO ₃) ₂	2 %	
214.	HCl	1,36 %	AgNO ₃	3 %	
215.	HCl	1,0 %	Hg(NO ₃) ₂	5 %	
216.	HBr	0,2 %	Hg(NO ₃) ₂	5 %	
217.	HBr	0,2 %	Pb(NO ₃) ₂	3 %	
218.	HBr	0,3 %	AgNO ₃	3 %	
219.	HI	0,01 н.	Pb(NO ₃) ₂	5 %	
220.	HI	0,006 M	AgNO ₃	5 %	
221.	HI	0,2 %	Hg(NO ₃) ₂	1 %	
222.	HClO ₄	0,3 %	AgNO ₃	3 %	
223.	HClO ₄	0,8 %	Hg(NO ₃) ₂	1,5 %	
224.	H ₂ Cr ₂ O ₇	1,0 %	BaCl ₂	2 г/л	
225.	H ₂ Cr ₂ O ₇	0,2 %	Ba(NO ₃) ₂	3 г/л	
226.	H ₂ Cr ₂ O ₇	0,2 %	Pb(NO ₃) ₂	5 г/л	
227.	H ₂ Cr ₂ O ₇	3 %	AgNO ₃	5 г/л	
228.	H ₂ CrO ₄	0,7 %	Pb(NO ₃) ₂	3 г/л	
229.	H ₂ CrO ₄	0,05 г/л	AgNO ₃	4 г/л	
230.	H ₂ CrO ₄	0,6 г/л	Hg(NO ₃) ₂	2 г/л	
231.	HMnO ₄	0,06 г/л	Ba(NO ₃) ₂	1 г/л	
232.	H ₂ S ₂ O ₃	5 г/л	Pb(NO ₃) ₂	4 г/л	
233.	HIO ₃	6 %	NiSO ₄	2 г/л	
234.	HIO ₃	0,001 н.	Pb(NO ₃) ₂	1 г/л	
235.	HIO ₃	6 %	BaCl ₂	6 г/л	
236.	HIO ₃	0,001 н.	Ba(NO ₃) ₂	3 %	
237.	H ₂ WO ₄	0,6 г/л	Cu(NO ₃) ₂	5 %	
238.	H ₂ WO ₄	0,001 н.	Pb(NO ₃) ₂	5 %	
239.	H ₂ WO ₄	1,36 %	AgNO ₃	1 %	
240.	H ₂ WO ₄	1,0 %	Ca(NO ₃) ₂	3 %	

III. Вычислить pH раствора по приведенным ниже данным.

241. После выщелачивания боксита по следующим данным:
масса руды 1 т; $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 80 \%$; $V(\text{NaOH})=3,1 \text{ м}^3$;
 $\omega(\text{NaOH})=15 \%$.

242. Если к 20 л раствора соляной кислоты концентрацией 10 % ($d = 1,047 \text{ г/мл}$) было добавлено 5 м^3 раствора гидроксида кальция концентрацией 0,02 экв/л.

243. Содержащего 4 г КОН и 5 г NaOH в одном литре воды.

244. Содержащего 0,005 моль/л серной кислоты и 0,006 моль/л соляной кислоты.

245. После выщелачивания руды по следующим данным:
масса руды = 1 т; $\omega(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2)=70 \%$; $V(\text{H}_2\text{SO}_4)=4 \text{ м}^3$;
 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=5\%$ ($d=1,032 \text{ г/мл}$); уравнение реакции: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$.

246. После выщелачивания руды при следующих условиях:
масса руды – 1 т, в ней содержится 6 % $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$;
 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=3 \%$, $d=1,03 \text{ г/мл}$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4)=3 \text{ м}^3$.

247. Полученного при разбавлении 20 л 10 % соляной кислоты ($d=1,047 \text{ г/мл}$) пятью кубометрами воды.

248. Азотнокислых стоков, если 10 л 5 % азотной кислоты сброшены в резервуар с водой емкостью 5 м^3 .

249. 10 м^3 раствора, содержащего по 50 г серной и дихромовой кислот.

250. Содержащего дихромовую кислоту (2 мг/мл Cr (VI)) и азотную кислоту (1 мг/мл).

251. После смешивания 10 л соляной кислоты концентрацией 3,65 г/л и 15 л гидроксида натрия концентрацией 2 г/л.

252. Найти объем раствора 0,005 М соляной кислоты, если после добавления к нему 0,5 л раствора гидроксида бария концентрацией 0,003 моль/л получился раствора с $\text{pH} = 4,03$.

253. После смешивания 2 л серной кислоты концентрацией 0,01 моль/л и 3 л щелочи с $\text{pH}=12,5$.

254. После смешивания 0,2 л 0,5 н. HCl и 0,3 л 0,3 М NaOH.

255. После смешивания 200 мл 0,5 н. раствора серной кислоты и 300 мл раствора едкого натра с концентрацией 0,3 моль/л.

256. После смешивания 100 мл 0,015 н. раствора и 100 мл 0,09 н. раствора серной кислоты.

257. После смешивания 20 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты и 10 мл 0,2 н. раствора гидроксида бария.

258. После смешивания 100 мл 0,2 % раствора едкого натра (NaOH) и 200 мл 0,1 % раствора NaOH.

259. После смешивания 200 мл 0,7 н. раствора серной кислоты и 3000 г воды.

260. После смешивания 54 мл 0,5 % раствора NaOH и 10 мл 0,2 % раствора NaOH.

261. После смешивания 500 мл 0,3 % раствора KOH и 500 мл воды?

262. После смешивания 4 мл 0,46 % серной кислоты и 200 мл серной кислоты, концентрацией 0,001 моль/л.

263. После смешивания 8 л раствора соляной кислоты концентрацией 0,04 моль/л и 11 л раствора ее же концентрацией 2 г/л.

264. После смешивания 30 мл раствора, содержащего 0,109 г серной кислоты в 100 мл раствора, и 40 мл раствора NaOH, содержащего 0,098 г гидроксида натрия в 100 мл раствора.

265. После смешивания 10 мл 0,12 % раствора HCl и 10 мл 0,076 % раствора HCl.

266. После смешивания 10 мл 6 % раствора соляной кислоты плотностью 1,03 г/см³ и 10 мл 1 % раствора гидроксида бария плотностью 1,0 г/см³.

267. После смешивания 31 мл 0,16 н. раствора щелочи и 317 мл 0,02 н. раствора серной кислоты.

268. После смешивания 150 мл 0,4 н. раствора соляной кислоты и 250 мл 0,2 н. раствора гидроксида натрия.

269. После смешивания 4 мл серной кислоты концентрацией 40 % (плотность 1,303 г/см³) и 200 мл серной кислоты, концентрацией 0,001 моль/л.

270. После смешивания 8 л раствора соляной кислоты концентрацией 4 моль/л и 11 л раствора ее же концентрацией 2 г/л.

271. После смешивания 30 мл раствора, содержащему 10 г серной кислоты в 100 мл раствора, и 40 мл раствора NaOH, содержащего 9 г гидроксида натрия в 100 мл раствора.

272. После смешивания 500 мл раствора силиката натрия концентрацией 11 г/л и 500 мл раствора серной кислоты концентрацией 4,6 г/л. Дополнительно определить массу оксида кремния.

273. После смешивания 500 мл раствора гидроксида бария концентрацией 1,5 % (плотность 1,008 г/см³) и 300 мл 2 % раствора серной кислоты (плотность 1,012 г/см³).

274. После смешивания 500 мл 4 % раствора гидроксида натрия (плотность 1,043 г/см³) и 30 мл 2 % раствора серной кислоты (плотность 1,012 г/см³).

275. После смешивания 2 г гидроксида алюминия и 350 мл 1 % раствора соляной кислоты.

276. После смешивания 100 м³ раствора хлорида кальция концентрацией 2 г/л и равного объема серной кислоты концентрацией 5 г/л.

277. После смешивания 5 м³ раствора хлорида бария концентрацией 1,5 % (плотность 1,5 г/см³) и 3 м³ серной кислоты концентрацией 2 % (плотность 1,012 г/см³).

278. После смешивания 5 г карбоната магния и 150 мл раствора азотной кислоты, концентрацией 4 % (плотность 1,01 г/см³).

279. После смешивания 1,5 л раствора гидроксида натрия концентрацией 4 г/л и 0,5 л газообразного хлороводорода (н.у.).

280. После смешивания 1,5 л 0,2 М раствора гидроксида кальция и 0,5 л углекислого газа (25°C, 1 атм.).

281. После смешивания 45 мл 0,3 н. раствора соляной кислоты и раствора, содержащий 0,32 г гидроксида натрия в 40 мл.

282. После смешивания одного литра раствора, содержащего 1,4 г гидроксида калия, и 60 мл 0,5 н. раствора серной кислоты.

283. После смешивания 1 л раствора азотной кислоты, содержащего 0,882 г кислоты и 40 мл 0,4 н. раствора гидроксида натрия. Прошла ли нейтрализация?

284. После смешивания 15 миллилитров 1 н. раствора едкого натра и 320 мл 0,1 М раствора серной кислоты.

285. После смешивания 20 мл раствора сульфата меди, в 1 л которого содержится 10 г меди, и 100 миллилитров 0,1 н. едкого натра (NaOH).

286. После смешивания 2 л раствора, содержащего 8,5 г гидроксида бария и 32 мл 10 % соляной кислоты плотностью 1,047 г/см³.

287. После смешивания раствора гидроксида бария с концентрацией 100 г/л и 0,5 н. соляной кислоты в объемном отношении 1:2.

288. После смешивания 20 мл 0,2 н. раствора едкого кали и 13 мл 0,2 н. раствора кислоты.

289. После смешивания 20 мл 0,1 М раствора серной кислоты и 8 мл 0,5 н. раствора гидроксида натрия.

290. После смешивания 60 мл 0,2 н. раствора серной кислоты и раствора, содержащего 0,51 г гидроксида калия в 30 мл.

291. Хлороводород, образовавшийся при действии серной кислоты на 19 г безводного хлорида магния, пропустили в раствор объемом 500 мл, содержащий 10 г гидроксида калия. Найти рН полученного раствора.

292. После смешивания двух растворов объемом 0,5 л, содержащие 8,55 г нитрата свинца (II) и 3,75 г соляной кислоты.

293. Какое вещество, и в каком количестве останется в избытке в результате реакции между 14 г оксида кальция и 1 л раствора, содержащим 32 г азотной кислоты? Найти рН полученного раствора. Плотность раствора принять равной 1,02 г/см³.

294. Какое вещество, и в каком количестве останется в избытке в результате реакции между 4 г оксида магния и 10 г серной кислоты? Найти рН полученного раствора. Объем раствора серной кислоты – 0,5 л. Плотность раствора 1,01 г/см³.

295. Горячий КОН реагирует с хлором по реакции: $6 \text{KOH} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 5 \text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Найти рН раствора после поглощения 0,8 л хлора (7°C и 98,64 кПа) 0,1 М раствором гидроксида калия объемом 600 мл.

296. Сколько граммов гидроксида железа выпадет в осадок, если к 500 мл 0,2 н. раствора хлорида железа (III) (плотность 1,03 г/см³) добавить 5 г гидроксида натрия? Вычислить рН раствора после реакции.

297. После смешивания 10 л соляной кислоты концентрацией 3,65 г/л и 15 л гидроксида натрия концентрацией 2 г/л.

298. Найти объем раствора 0,005 М соляной кислоты, если после добавления к нему 0,5 л раствора гидроксида бария концентрацией 0,003 моль/л получился раствора с $\text{pH} = 4,03$.

299. После смешивания 10 мл 6 % раствора соляной кислоты плотностью $1,03 \text{ г/см}^3$ и 10 мл 1 % раствора гидроксида бария плотностью $1,0 \text{ г/см}^3$.

300. . После смешивания 100 мл 0,015 н. раствора и 100 мл 0,09 н. раствора серной кислоты.

2.2. Равновесия в растворах слабых кислот и оснований

2.2.1. Расчет pH в растворах слабых кислот и оснований

Слабые кислоты и основания в водных растворах диссоциированы не полностью и основная масса вещества существует в растворе в молекулярной форме. Процесс диссоциации слабого электролита протекает ступенчато. Например, для слабой двухосновной кислоты H_2An :



Основной количественной характеристикой силы слабого электролита является константа равновесия процесса диссоциации или константа диссоциации. Каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой равновесия. Для слабой двухосновной кислоты H_2An существует две константы диссоциации:

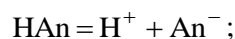
$$K_{d1} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HAn}^-}}{a_{\text{H}_2\text{An}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{[\text{H}_2\text{An}]} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HAn}^-};$$

$$K_{d2} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{An}^{2-}}}{a_{\text{HAn}^-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{An}^{2-}}}{\gamma_{\text{HAn}^-}}.$$

Значения констант диссоциации для 25°C приводятся в справочной литературе или могут быть вычислены через энергию Гиббса реакции диссоциации.

$$\ln K_{d_i} = -\frac{\Delta_{d_i} G_{298}^{\circ}}{RT}, \quad (2.13)$$

где $\Delta_{d_i} G_{298}^{\circ}$ вычисляется, в соответствии с законом Гесса, для конкретной степени диссоциации через энергии Гиббса образования ионов в водном растворе и энергии Гиббса образования молекул слабого электролита в водном растворе. Например, для слабой одноосновной кислоты:



$$\Delta_{d_i} G_{298}^{\circ} = \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_{aq}^+) + \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{An}_{aq}^-) - \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HAn}_{aq}).$$

Обычно константа диссоциации по второй степени приближенно в 10^4 - 10^5 раз ниже, чем по первой. По третьей степени константа диссоциации еще во столько же раз ниже. Поэтому при расчетах pH в растворах многоосновных слабых кислот обычно учиты-

вают только первую степень диссоциации, пренебрегая второй и третьей степенями.

$$a_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{d_1} C_k}, \text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \text{ и} \quad (2.15)$$

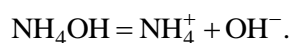
$$a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{d_1} C_{\text{щ}}}, \text{pH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-}, \quad (2.16)$$

где K_{d_1} – первая константа диссоциации слабого электролита, C_k и $C_{\text{щ}}$ – молярные концентрации кислоты и, соответственно, щелочи.

Пример 11.

Вычислить pH раствора гидроксида аммония концентрацией 0,5 моль/л; $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. 1. Записать уравнение диссоциации гидроксида аммония



2. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов в растворе аммиака в воде

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 2,97 \cdot 10^{-3}$$

и величину pH (полагая $\gamma_{\text{H}^+} = 1$)

$$\text{pH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(2,97 \cdot 10^{-4}) = 11,47.$$

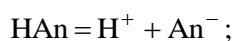
2.2.2. Влияние температуры на равновесия в растворах слабых электролитов

pH раствора слабого электролита в значительной степени зависит от температуры. Процесс диссоциации слабого электролита в большинстве случаев является эндотермическим. Увеличение температуры раствора в соответствии с принципом Ле-Шателье будет приводить к росту константы и степени диссоциации. Увеличение температуры приводит к уменьшению pH растворов слабых кислот и росту pH растворов слабых оснований.

Зависимость константы диссоциации от температуры описывается уравнением изобары химической реакции

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta_d H_{298}^{\circ}}{R} \cdot \frac{T - 298}{T \cdot 298}, \quad (2.14)$$

где $\Delta_d H_{298}^{\circ}$ – тепловой эффект реакции диссоциации при обычных условиях. Тепловой эффект вычисляется, в соответствии с законом Гесса, для конкретной ступени диссоциации через изменение энтальпии образования ионов в водном растворе и изменение энтальпии образования молекул слабого электролита в водном растворе. Например, для слабой одноосновной кислоты:



$$\Delta_d H_{298}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_{aq}^+) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{An}_{aq}^-) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HAn}_{aq}).$$

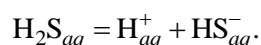
Пример 12.

Вычислить pH раствора сероводородной кислоты концентрацией 0,1 моль/л при 25 и 60°C используя термодинамические данные:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{aq}) = -28,1 \text{ кДж/моль}; \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HS}_{aq}^{-}) = -17,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{aq}) = -39,7 \text{ кДж/моль}; \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HS}_{aq}^{-}) = 12,15 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. 1. Составить уравнение реакции диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени



2. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции диссоциации

$$\begin{aligned} \Delta_{d_1} G_{298}^{\circ} &= \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HS}_{aq}^{-}) + \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_{aq}^{+}) - \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{aq}) = \\ &= 12,15 + 0 - (-39,7) = 51,85 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

3. Вычислить константу диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени

$$\ln K_{d_1}^{298} = -\frac{\Delta_{d_1} G_{298}^{\circ}}{RT} = -\frac{51850}{8,31 \cdot 298} = -20,94;$$

$$K_{d_1}^{298} = e^{\ln K_{d_1}^{298}} = e^{-20,94} = 8,05 \cdot 10^{-10}.$$

4. Вычислить концентрацию катионов водорода при 25°C

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{d_1}^{298} C_{\text{H}_2\text{S}}} = \sqrt{8,05 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 8,97 \cdot 10^{-6}$$

и величину pH (полагая $\gamma_{\text{H}^+} = 1$)

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(8,97 \cdot 10^{-6}) = 5,05.$$

5. Вычислить тепловой эффект реакции диссоциации

$$\begin{aligned} \Delta_{d_1} H_{298}^{\circ} &= \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HS}_{aq}^-) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_{aq}^+) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{aq}) = \\ &= -17,6 + 0 - (-28,1) = 10,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

6. Вычислить константу диссоциации при 60°C по уравнению изобары:

$$\begin{aligned} \ln K_{d_1}^{333} &= \ln K_{d_1}^{298} + \frac{\Delta_{d_1} H_{298}^{\circ}}{R} \cdot \frac{333 - 298}{333 \cdot 298} = \\ &= -20,94 + \frac{10500}{8,31} \cdot \frac{333 - 298}{333 \cdot 298} = -20,49; \end{aligned}$$

$$K_{d_1}^{333} = e^{\ln K_{d_1}^{333}} = e^{-20,49} = 1,26 \cdot 10^{-9}.$$

7. Вычислить концентрацию катионов водорода при 60°C

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{d_1}^{333} C_{\text{H}_2\text{S}}} = \sqrt{1,26 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1} = 1,12 \cdot 10^{-5}$$

и величину pH (полагая $\gamma_{\text{H}^+} = 1$)

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,12 \cdot 10^{-5}) = 4,95.$$

2.2.3. Расчет ионно-молекулярного состава раствора слабого электролита

Расчетным методом определения pH раствора слабого электролита и его ионно-молекулярного состава является решение системы уравнений, состоящей из уравнений констант равновесия по всем ступеням диссоциации, уравнения баланса масс, уравнения баланса зарядов, уравнений расчета ионной силы раствора и коэффициентов активности ионов. Система уравнений может быть решена численными методами, аналитически или графически.

Для слабой трехосновной кислоты состава H_3An система уравнений будет выглядеть следующим образом.

Уравнения констант диссоциации:

$$(1) K_{d_1} = \frac{a_{H^+} a_{H_2An^-}}{a_{H_3An}} = \frac{[H^+][H_2An^-]}{[H_3An]} \cdot \gamma_{H^+} \gamma_{H_2An^-};$$

$$(2) K_{d_2} = \frac{a_{H^+} a_{HAn^{2-}}}{a_{H_2An^-}} = \frac{[H^+][HAn^{2-}]}{[H_2An^-]} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HAn^{2-}}}{\gamma_{H_2An^-}};$$

$$(3) K_{d_3} = \frac{a_{H^+} a_{An^{3-}}}{a_{HAn^{2-}}} = \frac{[H^+][An^{3-}]}{[HAn^{2-}]} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{An^{3-}}}{\gamma_{HAn^{2-}}};$$

уравнение баланса масс:

$$(4) C_{H_3An} = [An^{3-}] + [HAn^{2-}] + [H_2An^-] + [H_3An];$$

уравнение баланса зарядов:

$$(5) [H^+] = 3[An^{3-}] + 2[HAn^{2-}] + [H_2An^-];$$

уравнение расчета ионной силы раствора:

$$(6) I = 0,5([H^+] + 9[An^{3-}] + 4[HAn^{2-}] + [H_2An^-]);$$

уравнения расчета коэффициентов активности ионов

$$(7) \lg \gamma_{H^+} = \lg \gamma_{H_2An^-} = -0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

$$(8) \lg \gamma_{HAn^{2-}} = -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

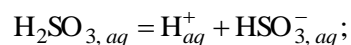
$$(9) \lg \gamma_{An^{3-}} = -0,51 \cdot 9 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right).$$

Пример 13.

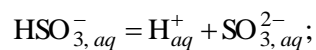
Вычислить pH и равновесный ионно-молекулярный состав раствора сернистой кислоты в воде концентрацией 0,2 моль/л при 25°C; $K_{d_1} = 1,4 \cdot 10^{-2}$, $K_{d_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

Решение. При выполнении расчета аналитическим методом коэффициенты активности можно принять равными единице.

1. Составить уравнения диссоциации сернистой кислоты и их константы равновесия



$$(1) K_{d_1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$$



$$(2) K_{d_2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$$

2. Неизвестными являются: $[H^+]$, $[HSO_3^-]$, $[SO_3^{2-}]$, $[H_2SO_3]$, следовательно систему уравнений (1) и (2) следует дополнить уравнением баланса масс

$$(3) C_{H_2SO_3} = [SO_3^{2-}] + [HSO_3^-] + [H_2SO_3]$$

и уравнением баланса зарядов

$$(4) [H^+] = 2[SO_3^{2-}] + [HSO_3^-].$$

3. Из уравнения (1) выразить концентрацию гидросульфит-иона

$$(5) [HSO_3^-] = \frac{K_{d_1}}{[H^+]} [H_2SO_3].$$

4. Из уравнения (2) выразить концентрацию сульфит-иона:

$$(6) [SO_3^{2-}] = \frac{K_{d_2}}{[H^+]} [HSO_3^-]$$

или, с учетом уравнения (5)

$$(7) [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_2\text{SO}_3].$$

5. Уравнения (5) и (7) подставить в уравнение баланса масс

$$(8) C_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_2\text{SO}_3] + \frac{K_{d1}}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{H}_2\text{SO}_3],$$

откуда

$$(9) [\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{1 + \frac{K_{d1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]^2}}.$$

6. Уравнения (5) и (7) подставить в уравнение баланса зарядов

$$(10) [\text{H}^+] = 2 \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_2\text{SO}_3] + \frac{K_{d1}}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{SO}_3].$$

С учетом уравнения (9)

$$(11) [\text{H}^+] = 2 \frac{K_{d1} K_{d2} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{[\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{K_{d1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]^2} \right)} + \frac{K_{d1} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{[\text{H}^+] \left(1 + \frac{K_{d1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]^2} \right)}$$

или

$$(12) [\text{H}^+] = 2 \frac{K_{d1} K_{d2} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{[\text{H}^+] \left([\text{H}^+] + K_{d1} + \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]} \right)} + \frac{K_{d1} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{\left([\text{H}^+] + K_{d1} + \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]} \right)}$$

7. Уравнение (12) домножить на $[\text{H}^+] \left([\text{H}^+] + K_{d1} + \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]} \right)$

и привести к виду кубического уравнения:

$$(13) [\text{H}^+]^3 + K_{d1} [\text{H}^+]^2 + (K_{d1} K_{d2} - K_{d1} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}) [\text{H}^+] = \\ = 2K_{d1} K_{d2} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}.$$

8. Оценить концентрацию катионов водорода в растворе сернистой кислоты

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{d1}^{298} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2} = 0,05 \text{ моль/л}; \text{pH} = 1,3.$$

9. Подставить численные значения в уравнение (13) и найти концентрацию катионов водорода методом подбора, ориентируясь на оценочное значение $[\text{H}^+]$.

Полученное по уравнению (13) значение $[\text{H}^+]$ составляет $4,6377 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\text{pH} = 1,33$.

10. По уравнению (8) вычислить концентрацию недиссоциированной сернистой кислоты

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{0,2}{1 + \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{4,6377 \cdot 10^{-2}} + \frac{1,4 \cdot 10^{-2} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}}{(4,6377 \cdot 10^{-2})^2}} = 1,5362 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

11. По уравнению (5) вычислить концентрацию гидросульфит-иона

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{4,6377 \cdot 10^{-2}} \cdot 1,5362 \cdot 10^{-1} = 4,6373 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

12. По уравнению (6) вычислить концентрацию сульфит-иона

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{4,6377 \cdot 10^{-2}} \cdot 4,6373 \cdot 10^{-2} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

13. Проверить правильность вычислений с использованием уравнения баланса масс (3)

$$1,5362 \cdot 10^{-1} + 4,6373 \cdot 10^{-2} + 6,2 \cdot 10^{-8} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Примечание. При использовании компьютерных средств при решении аналогичных задач не рекомендуется пренебрегать вычислением ионной силы раствора и коэффициентов активности. Для разобранного примера система уравнений с ориентиром на компьютерные средства вычисления будет выглядеть следующим образом.

$$(1) K_{d1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HSO}_3^-}.$$

$$(2) K_{d2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HSO}_3^-}}.$$

$$(3) C_{\text{H}_2\text{SO}_3} = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3].$$

$$(4) [\text{H}^+] = 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-].$$

$$(5) I = 0,5([\text{H}^+] + 4[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-]).$$

$$(6) \lg \gamma_{\text{H}^+} = \lg \gamma_{\text{HSO}_3^-} = -0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right).$$

$$(7) \lg \gamma_{\text{SO}_3^{2-}} = -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right).$$

Задачи для решения

IV. Определить pH предложенного раствора слабого электролита при температуре 25°

№	Электролит	Концентрация	$d_{\text{р-ра}}$, г/см ³
301.	NH ₄ OH	2 %	0,989
302.	CH ₃ COOH	0,12 %	1,0
303.	HCOOH	4,5 %	1,01
304.	CH ₃ COOH	2 %	1,001
305.	NH ₄ OH	2,35 %	0,988
306.	C ₆ H ₅ NH ₃ OH	93,02 г/л	-
307.	N ₂ H ₅ OH	5 %	1,01
308.	C ₆ H ₅ OH	5 %	1,02
309.	HCOOH	0,5 %	-
310.	CH ₃ COOH	0,65 %	-
311.	HNO ₂	0,8 %	-
312.	HCN	2,7 %	1,01
313.	C ₆ H ₅ OH	9,4 г/л	-
314.	NH ₄ OH	0,1 %	-
315.	HCN	8 %	1,04

316.	HCOOH	2,3 %	1,005
317.	CH ₃ COOH	1 %	-
318.	NH ₄ OH	0,34 %	1,0
319.	HCOOH	3 %	1,007
320.	H ₂ S	0,32 н.	
321.	NH ₄ OH	0,5 %	1,0
322.	H ₃ PO ₄	1 %	1,005
323.	C ₉ H ₆ NH ₂ OH	3 г/л	
324.	Лимонная к-та	120 г/л	
325.	Бензойная к-та	2 %	1,003
326.	N ₂ H ₅ OH	0,5 %	
327.	HCOOH	4 %	1,01
328.	C ₆ H ₅ NH ₂ OH	0,56 г/л	
329.	CH ₄ NH ₂ OH	24,5 г/л	
330.	C ₃ H ₈ NH ₂ OH	23,1 г/л	
331.	C ₄ H ₁₀ NH ₂ OH	13,65 г/л	
332.	C ₅ H ₁₂ NH ₂ OH	1 г/л	
333.	C ₂ H ₅ NH ₂ OH	0,5 г/л	
334.	HNO ₂	2 %	1,01
335.	Винная к-та	1 %	1,02
336.	H ₃ BO ₃	5 %	1,03
337.	HBrO	0,1 %	1,0
338.	H ₃ BO ₃	10 %	1,04

339.	C_6H_5OH	6,5 г/л	
340.	H_2S	10 г/л	
341.	H_2CO_3	8 %	1,05
342.	HF	6 %	1,03
343.	$C_7H_8NH_2OH$	5 г/л	
344.	$NH_2OH \cdot H_2O$	6,2 г/л	
345.	H_3BO_3	1,5 %	1,01
346.	C_2H_6NHOH	2 г/л	
347.	$C_4H_{10}NHOH$	2,8 г/л	
348.	C_3H_9NOH	3 г/л	
349.	C_2H_6ONHOH	1,6 г/л	
350.	$CS(NH_2)_2 \cdot H_2O$	20 г/л	
351.	NH_4OH	3 %	0,989
352.	CH_3COOH	1,2 %	1,0
353.	$HCOOH$	5 %	1,01
354.	CH_3COOH	5 %	1,001
355.	NH_4OH	2,5 %	0,988
356.	$C_6H_5NH_3OH$	100 г/л	-
357.	N_2H_5OH	6,5 %	1,01
358.	C_6H_5OH	5 %	1,02
359.	$HCOOH$	0,5 %	-
360.	CH_3COOH	0,65 %	-

V. Вычислить равновесный состав раствора слабой кислоты и ее pH при заданной температуре

№	Электролит	Концентрация	$T, ^\circ\text{C}$
361.	HNO_2	0,1 М	25
362.	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,3 М	50
363.	HBrO	0,25 М	40
364.	H_3VO_4	0,2 М	25
365.	H_2WO_4	0,15 М	60
366.	H_4GeO_4	0,23 М	70
367.	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,34 М	25
368.	HIO	0,05 н.	40
369.	H_2SeO_3	0,1 н.	25
370.	H_2Se	0,2н.	50
371.	H_2SO_3	0,1 М	40
372.	H_2S	0,3 М	25
373.	HCN	0,25 М	60
374.	H_2TeO_3	0,2 М	70
375.	HF	0,15 М	25
376.	HClO	0,23 М	40
377.	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,34 М	25
378.	HOCN	0,05 н.	50
379.	HCOOH	0,1 н.	40
380.	CH_3COOH	0,2н.	25
381.	HNO_2	0,1 М	60

382.	H_3BO_3	0,3 M	70
383.	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,25 M	25
384.	HBrO	0,2 M	40
385.	H_3VO_4	0,15 M	25
386.	H_2WO_4	0,23 M	50
387.	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,34 M	40
388.	HIO	0,05 н.	25
389.	H_2SeO_3	0,1 н.	60
390.	H_2Se	0,2н.	70
391.	H_2SO_3	0,1 M	20
392.	H_2S	0,3 M	30
393.	HCN	0,25 M	25
394.	HF	0,2 M	50
395.	HClO	0,15 M	40
396.	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,23 M	25
397.	HOCN	0,34 M	60
398.	HCOOH	0,05 н.	70
399.	CH_3COOH	0,1 н.	25
400.	HNO_2	0,2н.	40
401.	H_3BO_3	0,1 M	25
402.	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,3 M	50
403.	HBrO	0,25 M	40
404.	H_3VO_4	0,2 M	25

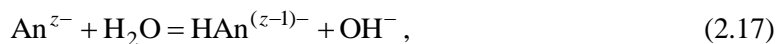
405.	H_2WO_4	0,15 М	40
406.	H_4GeO_4	0,23 М	70
407.	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,34 М	25
408.	HIO	0,05 н.	40
409.	H_2SeO_3	0,1 н.	25
410.	H_2Se	0,2н.	30
411.	H_2SO_3	0,1 М	40
412.	H_2S	0,3 М	25
413.	HCN	0,25 М	60
414.	H_3PO_3	0,2 М	70
415.	HF	0,15 М	25
416.	HClO	0,23 М	40
417.	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,34 М	25
418.	HOCN	0,05 н.	40
419.	HCOOH	0,1 н.	50
420.	CH_3COOH	0,2н.	25

2.3. Равновесия в растворах гидролизующихся солей

Процессы разложения химических соединений в результате реакции с водой называют гидролизом. Гидролизуются только соли, содержащие в своем составе ионы слабых электролитов: слабой кислоты или слабого основания.

2.3.1. Расчет pH в растворе гидролизующейся соли

pH в растворе гидролизующейся соли определяется природой слабого электролита. При гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуется анион слабой кислоты. В растворе появляются ионы OH^- , поэтому среда щелочная, $\text{pH} > 7$.



Если соль, образована слабым основанием и сильной кислотой, то гидролизуется катион слабого основания:



в растворе появляются ионы H^+ , поэтому среда кислая, $\text{pH} < 7$.

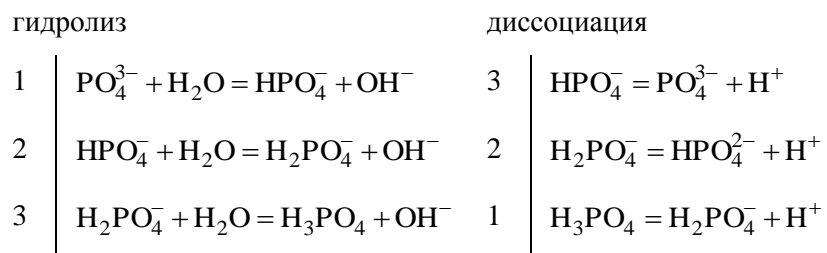
Гидролиз является обратимым процессом и имеет ступенчатый характер. Термодинамической характеристикой гидролиза является его константа равновесия – константа гидролиза.

Константу гидролиза проще всего вычислить через значение константы диссоциации слабого электролита по уравнению:

$$K_{h_n} = \frac{K_W}{K_{d_i}}, \quad (2.19)$$

Первой константе гидролиза соответствует последняя константа диссоциации, последней константе гидролиза – первая константа диссоциации, в чем нетрудно убедиться, сравнивая состав (по

кислотным остаткам) реакций диссоциации и гидролиза для фосфорной кислоты:



Если данные по константам диссоциации электролита отсутствуют, константу гидролиза рассчитывают по изменению энергии Гиббса реакции гидролиза:

$$\ln K_{h_i} = -\frac{\Delta_{h_i} G_{298}^{\circ}}{RT}, \quad (2.20)$$

где $\Delta_{h_i} G_{298}^{\circ}$ вычисляется, в соответствии с законом Гесса, для конкретной степени гидролиза через энергии Гиббса образования ионов и молекул слабого электролита в водном растворе. Например, для реакции (2.17):

$$\begin{aligned} \Delta_{h_i} G_{298}^{\circ} = & [\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HAn}_{aq}^{(z-1)-})] - \\ & - [\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{An}_{aq}^z)]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Обычно константа гидролиза по второй ступени во много раз меньше, чем по первой. По третьей ступени константа диссоциации еще во столько же раз ниже. Поэтому при расчетах рН обычно учитывают только первую степень гидролиза, пренебрегая последую-

щими его ступенями. Ионная сила раствора гидролизующейся соли в этом случае может быть вычислена без учета реакции гидролиза по концентрации соли.

В случае гидролиза по аниону (2.17) константа равновесия запишется следующим образом: $\text{An}^{z-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HAn}^{(z-1)-} + \text{OH}^-$

$$K_{h_1} = \frac{a_{\text{OH}^-} a_{\text{HAn}^{(z-1)-}}}{a_{\text{An}^{z-}}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAn}^{(z-1)-}]}{[\text{An}^{z-}]} \cdot \Pi_\gamma, \quad (2.24)$$

где $\Pi_\gamma = \frac{\gamma_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{HAn}^{(z-1)-}}}{\gamma_{\text{An}^{z-}}}$ – произведение коэффициентов активности.

Концентрация ионов OH^- вычисляется по уравнению:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{h_1} C_i}{\Pi_\gamma}}, \quad (2.25)$$

где C_i – моляльная концентрация гидролизующегося иона.

При гидролизе по катиону (2.18) константа равновесия запишется следующим образом: $\text{Me}^{z+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH}^{(z-1)+} + \text{H}^+$

$$K_{h_1} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{MeOH}^{(z-1)+}}}{a_{\text{Me}^{z+}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{MeOH}^{(z-1)+}]}{[\text{Me}^{z+}]} \Pi_\gamma, \quad (2.26)$$

где $\Pi_\gamma = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{MeOH}^{(z-1)+}}}{\gamma_{\text{Me}^{z+}}}$ – произведение коэффициентов активности.

Концентрация катионов водорода вычисляется по уравнению:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{h_1} C_i}{\Pi_\gamma}}. \quad (2.27)$$

Пример 14.

Вычислить pH раствора сульфата аммония концентрацией 3 % при 25°C; $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

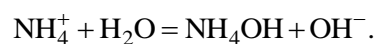
Решение. 1. Вычислить моляльную концентрацию сульфата аммония

$$\begin{aligned} C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} &= \frac{n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}} \cdot 1000 = \frac{\omega\%}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} (100 - \omega\%)} \cdot 1000 = \\ &= \frac{3}{132 \cdot (100 - 3)} \cdot 1000 = 0,23 \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

2. Вычислить ионную силу раствора, используя концентрацию соли

$$\begin{aligned} I &= 0,5([\text{NH}_4^+] z_{\text{NH}_4^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= 0,5[2C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot 1^2 + C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot (-2)^2] = \\ &= 0,5(2 \cdot 0,23 + 0,23 \cdot 4) = 0,68 \text{ моль/кг}. \end{aligned}$$

3. Составить ионное уравнение гидролиза сульфата аммония:



4. Составить уравнение константы гидролиза

$$K_h = \frac{a_{\text{NH}_4\text{OH}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{NH}_4^+}}$$

$$\gamma_{\text{NH}_4^+} = \gamma_{\text{H}^+} \text{ и } \Pi_\gamma = 1.$$

5. Вычислить константу гидролиза

$$K_h = \frac{K_W}{K_d^{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 5,65 \cdot 10^{-10}.$$

6. Вычислить концентрацию катионов водорода

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_h [\text{NH}_4^+]}{\Pi_\gamma}} = \sqrt{K_h 2C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} = \\ &= \sqrt{5,65 \cdot 10^{-10} \cdot 0,46} = 1,61 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

7. Рассчитать коэффициент активности катионов водорода

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{H}^+} &= -0,51 z_{\text{H}^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,69}}{1 + \sqrt{0,69}} - 0,2 \cdot 0,69 \right) = -0,16; \\ \gamma_{\text{H}^+} &= 10^{\lg \gamma_{\text{H}^+}} = 10^{-0,16} = 0,69. \end{aligned}$$

8. Вычислить pH раствора

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]) = -\lg(0,69 \cdot 1,61 \cdot 10^{-5}) = 4,95.$$

2.3.2. Влияние температуры на равновесие при гидролизе

Зависимость константы гидролиза от температуры описывается уравнением изобары химической реакции

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta_{h_i} H_{298}^{\circ}}{R} \cdot \frac{T - 298}{T \cdot 298}, \quad (2.22)$$

где $\Delta_{h_i} H_{298}^{\circ}$ – тепловой эффект реакции гидролиза при обычных условиях – вычисляется, в соответствии с законом Гесса, для конкретной ступени гидролиза через изменение энтальпии образования ионов и молекул слабого электролита в водном растворе. Например, для реакции (2.17):

$$\begin{aligned} \Delta_{h_i} H_{298}^{\circ} = & [\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HAn}_{aq}^{(z-1)-})] - \\ & - [\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{An}_{aq}^{z-})]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Гидролиз – эндотермический процесс и при увеличении температуры происходит усиление гидролиза.

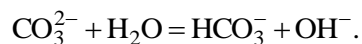
Пример 15.

Вычислить рН раствора карбоната натрия концентрацией 0,24 моль/кг при 25 и 90°C, используя термодинамические данные:

Решение. 1. Вычислить ионную силу раствора карбоната натрия

$$\begin{aligned} I &= 0,5([\text{Na}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{CO}_3^{2-}]z_{\text{CO}_3^{2-}}^2) = \\ &= 0,5[2C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1^2 + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot (-2)^2] = 0,5(2 \cdot 0,24 + 0,24 \cdot 4) = 0,72. \end{aligned}$$

2. Составить ионное уравнение первой степени гидролиза карбонат-иона



3. Составить таблицу термодинамических данных

КОМПОНЕНТ	CO_3^{2-}	H_2O	HCO_3^-	OH^-
$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	676,4	285,83	691,28	230,02
$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	527,6	237,23	586,56	157,35

4. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции гидролиза

$$\begin{aligned}\Delta_{h_1} G_{298}^0 &= [\Delta_f G_{298}^0(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f G_{298}^0(\text{HCO}_{3, aq}^-)] - \\ &- [\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_{3, aq}^{2-})] = \\ &= [(-157,35) + (-586,56)] - [(-237,23) + (-527,60)] = 20,92 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

5. Вычислить значение константы гидролиза карбонат-иона по первой степени при 25°C

$$\ln K_{h_1}^{298} = -\frac{\Delta_{h_1} G_{298}^0}{RT} = -\frac{20920}{8,31 \cdot 298} = -8,45;$$

$$K_{h_1}^{298} = e^{\ln K_{h_1}^{298}} = e^{-8,45} = 2,14 \cdot 10^{-4}.$$

6. Составить уравнение константы гидролиза карбонат-иона по первой степени

$$K_{h_1} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

7. Вычислить коэффициенты активности

$$\lg \gamma_{\text{HCO}_3^-} = \lg \gamma_{\text{OH}^-} = -0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) =$$

$$= -0,51 \left(\frac{\sqrt{0,72}}{1 + \sqrt{0,72}} - 0,2 \cdot 0,72 \right) = -0,16;$$

$$\gamma_{\text{HCO}_3^-} = \gamma_{\text{OH}^-} = 10^{-0,16} = 0,69.$$

$$\lg \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = -0,51 z_{\text{CO}_3^{2-}}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) =$$

$$= -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,72}}{1 + \sqrt{0,72}} - 0,2 \cdot 0,72 \right) = -0,64;$$

$$\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-0,64} = 0,23.$$

8. Вычислить величину произведения коэффициентов активности

$$P_\gamma = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{0,69 \cdot 0,69}{0,23} = 2,07.$$

9. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{h_1}^{298} [\text{CO}_3^{2-}]}{P_\gamma}} = \sqrt{\frac{K_{h_1}^{298} C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{P_\gamma}} =$$

$$= \sqrt{\frac{2,14 \cdot 10^{-4} \cdot 0,24}{2,07}} = 4,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$$

и pH раствора карбоната натрия при 25°C

$$\text{pH} = 14 + \lg(\gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]) = 14 + \lg(0,69 \cdot 4,98 \cdot 10^{-3}) = 11,54.$$

10. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

$$\begin{aligned} \Delta_{h_1} H_{298}^{\circ} &= [\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HCO}_{3, aq}^-)] - \\ &- [\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_{3, aq}^{2-})] = \\ &= [(-230,02) + (-691,28)] - [(-285,83) + (-676,40)] = 40,93 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

11. По уравнению изобары химической реакции вычислить константу гидролиза при 90°C

$$\begin{aligned} \ln K_{h_1}^{363} &= \ln K_{h_1}^{298} + \frac{\Delta_{h_1} H_{298}^{\circ}}{R} \cdot \frac{363 - 298}{363 \cdot 298} = \\ &= -8,45 + \frac{40930}{8,31} \cdot \frac{363 - 298}{363 \cdot 298} = -5,49; \\ K_{h_1}^{363} &= e^{\ln K_{h_1}^{363}} = e^{-5,49} = 4,13 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

12. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{\frac{K_{h_1}^{363} [\text{CO}_3^{2-}]}{\Pi_\gamma}} = \sqrt{\frac{K_{h_1}^{363} C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\Pi_\gamma}} = \\ &= \sqrt{\frac{4,13 \cdot 10^{-3} \cdot 0,24}{2,07}} = 0,022 \text{ моль/кг} \end{aligned}$$

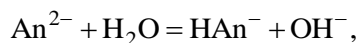
и pH раствора карбоната натрия при 90°C

$$pH = 14 + \lg(\gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]) = 14 + \lg(0,69 \cdot 0,022) = 12,18.$$

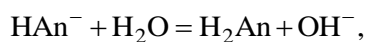
2.3.3. Расчет равновесного ионно-молекулярного состава гидролизующейся соли

Для детального исследования и математического моделирования гидролиза необходим расчет равновесного ионно-молекулярного состава раствора гидролизующейся соли. Равновесный состав рассчитывается при решении системы уравнений, состоящей из уравнений констант гидролиза по всем ступеням, уравнений баланса масс, баланса зарядов, расчета ионной силы раствора и коэффициентов активности. Для соли, гидролизующейся по аниону по двум ступеням состава Me_2An такая система уравнений будет выглядеть следующим образом.

Уравнения гидролиза аниона соли и их константы:



$$(1) K_{h_1} = \frac{[\text{HAn}^-][\text{OH}^-]}{[\text{An}^{2-}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{HAn}^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{An}^{2-}}};$$



$$(2) K_{h_2} = \frac{[\text{H}_2\text{An}][\text{OH}^-]}{[\text{HAn}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{HAn}^-}};$$

уравнение баланса масс

$$(3) C_{\text{Me}_2\text{An}} = 0,5[\text{Me}^+] = [\text{An}^{2-}]_{\Sigma} = [\text{An}^{2-}] + [\text{HAn}^-] + [\text{H}_2\text{An}];$$

уравнение баланса зарядов:

$$(4) [\text{Me}^+] = 2C_{\text{Me}_2\text{An}} = 2[\text{An}^{2-}] + [\text{HAn}^-] + [\text{OH}^-];$$

уравнение расчета ионной силы раствора:

$$(5) I = 0,5([\text{Me}^+] + 4[\text{An}^{2-}] + [\text{HAn}^-] + [\text{OH}^-]);$$

уравнения расчета коэффициентов активности:

$$(6) \lg \gamma_{\text{OH}^-} = \lg \gamma_{\text{HAn}^-} = -0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

$$(6) \lg \gamma_{\text{An}^{2-}} = -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

уравнение расчета произведения коэффициентов активности

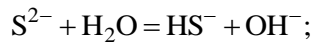
$$(7) \Pi_{\gamma_1} = \frac{\gamma_{\text{HAn}^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{An}^{2-}}}.$$

Пример 16.

Рассчитать равновесный состав раствора сульфида натрия концентрацией 0,1 моль/кг при 25°C; $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{S}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$;

$$K_{d_2}^{\text{H}_2\text{S}} = 3,63 \cdot 10^{-12}.$$

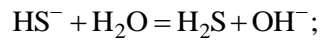
Решение. 1. Составить уравнения гидролиза сульфид-иона и соответствующие константы гидролиза



$$K_{h_1} = \frac{a_{HS^-} a_{OH^-}}{a_{S^{2-}}} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} \cdot \frac{\gamma_{HS^-} \gamma_{OH^-}}{\gamma_{S^{2-}}} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} \Pi_\gamma$$

или

$$(1) K'_{h_1} = \frac{K_{h_1}}{\Pi_\gamma} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]}$$



$$K_{h_2} = \frac{a_{H_2S} a_{OH^-}}{a_{HS^-}} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} \cdot \frac{\gamma_{OH^-}}{\gamma_{HS^-}},$$

учитывая, что $\gamma_{OH^-} = \gamma_{HS^-}$,

$$(2) K_{h_2} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]}$$

2. Дополнить систему уравнений (1) и (2) уравнениями баланса масс

$$(3) C_{Na_2S} = 0,5[Na^+] = [S^{2-}]_\Sigma = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

и баланса зарядов

$$(4) 2C_{Na_2S} = [Na^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-].$$

Решить систему уравнений (1) – (4) можно численными методами или аналитически – методом подстановки, как будет показано ниже.

3. Из уравнения (1) выразить концентрацию гидросульфид-ионов

$$(5) [\text{HS}^-] = \frac{K'_{h_1}}{[\text{OH}^-]} [\text{S}^{2-}].$$

4. Из уравнения (2) выразить концентрацию молекул сероводородной кислоты

$$(6) [\text{H}_2\text{S}] = \frac{K_{h_2}}{[\text{OH}^-]} [\text{HS}^-]$$

или с учетом (5)

$$(7) [\text{H}_2\text{S}] = \frac{K'_{h_1} K_{h_2}}{[\text{OH}^-]^2} [\text{S}^{2-}].$$

5. Уравнения (5) и (7) подставить в уравнения баланса масс

$$(8) C_{\text{Na}_2\text{S}} = [\text{S}^{2-}] + \frac{K'_{h_1}}{[\text{OH}^-]} [\text{S}^{2-}] + \frac{K'_{h_1} K_{h_2}}{[\text{OH}^-]^2} [\text{S}^{2-}]$$

и выразить концентрацию сульфид-иона:

$$(9) [\text{S}^{2-}] = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}}}{1 + \frac{K'_{h_1}}{[\text{OH}^-]} + \frac{K'_{h_1} K_{h_2}}{[\text{OH}^-]^2}}.$$

6. Уравнения (5) и (7) подставить в уравнения баланса зарядов

$$(4) 2C_{\text{Na}_2\text{S}} = 2[\text{S}^{2-}] + \frac{K'_{h_1}}{[\text{OH}^-]}[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

С учетом уравнения (9)

$$(10) 2C_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}}}{1 + \frac{K'_{h_1}}{[\text{OH}^-]} + \frac{K'_{h_1}K_{h_2}}{[\text{OH}^-]^2}} \left(2 + \frac{K'_{h_1}}{[\text{OH}^-]} \right) + [\text{OH}^-].$$

7. Уравнение (10) преобразовать в форму кубического уравнения:

$$(11) [\text{OH}^-]^3 + K'_{h_1}[\text{OH}^-]^2 + (K'_{h_1}K_{h_2} - K'_{h_1}C_{\text{Na}_2\text{S}})[\text{OH}^-] = 2K'_{h_1}K_{h_2}C_{\text{Na}_2\text{S}}.$$

8. Вычислить ионную силу раствора по концентрации сульфида натрия:

$$I = 0,5([\text{Na}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{S}^{2-}]z_{\text{S}^{2-}}^2) = 0,5[2C_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot 1^2 + C_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot (-2)^2] = 0,5(2 \cdot 0,1 + 0,1 \cdot 4) = 0,3 \text{ моль/кг};$$

коэффициенты активности ионов

$$\lg \gamma_{\text{HS}^-} = \lg \gamma_{\text{OH}^-} = -0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) =$$

$$= -0,51 \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,2 \cdot 0,3 \right) = -0,15$$

$$\gamma_{\text{HS}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} = 10^{-0,15} = 0,71,$$

$$\lg \gamma_{\text{S}^{2-}} = -0,51 z_{\text{CO}_3^{2-}}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) =$$

$$= -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,2 \cdot 0,3 \right) = -0,6$$

$$\gamma_{\text{S}^{2-}} = 10^{-0,6} = 0,25,$$

произведение активности

$$\Pi_{\gamma_1} = \frac{\gamma_{\text{HS}^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{S}^{2-}}} = \frac{0,71 \cdot 0,71}{0,25} = 2,02,$$

и константы гидролиза

$$K'_{h_1} = \frac{K_W}{\Pi_{\gamma_1} K_{d_2}^{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{10^{-14}}{2,02 \cdot 3,63 \cdot 10^{-12}} = 1,36 \cdot 10^{-3},$$

$$K_{h_2} = \frac{K_W}{K_{d_1}^{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-7}} = 9,09 \cdot 10^{-8}.$$

9. Подставить в уравнение (11) численные значения

$$(12) [\text{OH}^-]^3 + 1,36 \cdot 10^{-3} [\text{OH}^-]^2 - 1,36 \cdot 10^{-4} [\text{OH}^-] = 2,47 \cdot 10^{-11}.$$

10. Оценить рН раствора сульфида натрия

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K'_{h_1} C_{\text{Na}_2\text{S}}} = \sqrt{1,36 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 1,1662 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг,}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = 14 + \lg(0,71 \cdot 1,1662 \cdot 10^{-2}) = 11,92.$$

10. Методом подбора уточнить $[\text{OH}^-]$ по уравнению (12):

$$[\text{OH}^-] = 1,1002 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг и вычислить pH:}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = 14 + \lg(0,71 \cdot 1,1002 \cdot 10^{-2}) = 11,89.$$

11. Вычислить концентрацию сульфид-ионов по уравнению

(9)

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{0,1}{1 + \frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{1,1002 \cdot 10^{-2}} + \frac{1,36 \cdot 10^{-3} \cdot 9,09 \cdot 10^{-2}}{(1,1002 \cdot 10^{-2})^2}} = 8,8999 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг.}$$

12. Вычислить концентрацию гидросульфид-ионов по уравнению (5)

$$[\text{HS}^-] = \frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{1,1002 \cdot 10^{-2}} \cdot 8,8999 \cdot 10^{-2} = 1,1002 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг.}$$

13. Вычислить концентрацию H_2S по уравнению (6)

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{9,09 \cdot 10^{-8}}{1,1002 \cdot 10^{-2}} \cdot 1,1002 \cdot 10^{-2} = 9,09 \cdot 10^{-8} \text{ моль/кг.}$$

Задачи для решения

VI. Вычислить pH раствора гидролизующейся соли по термодинамическим данным при 25 и 60°C

№	вещество	Концентрация	d_{p-pa}
421.	$(CH_3COO)_2Ba$	0,005 М	1
422.	CH_3COONa	0,01 М	1
423.	CH_3COOK	3%	1,02
424.	$(CH_3COO)_2Ca$	5%	1,03
425.	NH_4NO_3	0,05 моль/кг	1
426.	$(NH_4)_2SO_4$	0,02 моль/кг	1
427.	NH_4Cl	0,1 моль/кг	1,02
428.	$CrCl_3$	3%	1,01
429.	$Cr(NO_3)_3$	4%	1,03
430.	$Cr_2(SO_4)_3$	4%	1,04
431.	$AlCl_3$	3%	1,02
432.	$Al(NO_3)_3$	4%	1,03
433.	$Al_2(SO_4)_3$	4%	1,04
434.	$FeCl_3$	3%	1,02
435.	$Fe(NO_3)_3$	4%	1,03
436.	$Fe_2(SO_4)_3$	4%	1,03
437.	$Hg(NO_3)_2$	3%	1,02
438.	$MnCl_2$	6%	1,05
439.	$Mn(NO_3)_2$	4%	1,04
440.	$MnSO_4$	5%	1,04
441.	$CuCl_2$	0,2 н.	1,02
442.	$Cu(NO_3)_2$	0,1 моль/кг	1,02
443.	$CuSO_4$	0,1М	1,02
444.	$Pb(NO_3)_2$	5%	1,04
445.	$Sn(NO_3)_2$	5%	1,04
446.	$ZnCl_2$	2%	1,02
447.	$Zn(NO_3)_2$	2%	1,02
448.	$ZnSO_4$	3%	1,02
449.	$HCOOK$	1%	1

450.	HCOONa	2%	1,01
451.	K ₂ C ₂ O ₄	0,008M	1
452.	Na ₂ C ₂ O ₄	1%	1,01
453.	K ₃ PO ₄	3%	1,03
454.	K ₂ HPO ₄	3%	1,03
455.	K ₃ PO ₃	5%	1,05
456.	K ₂ HPO ₃	5%	1,05
457.	Na ₂ CO ₃	5%	1,05
458.	K ₂ CO ₃	5%	1,04
459.	NaHCO ₃	5%	1,04
460.	KHCO ₃	5%	1,04
461.	Na ₂ S	5%	1,04
462.	K ₂ S	6%	1,05
463.	Na ₂ SO ₃	3%	1,02
464.	K ₂ SO ₃	3%	1,02
465.	NaNO ₂	5%	1,03
466.	KNO ₂	4%	1,03
467.	Ba(NO ₃) ₂	5%	1,04
468.	NaF	3%	1,03
469.	KF	4%	1,03
470.	NaCN	5%	1,02
471.	KCN	5%	1,02
472.	Na ₃ AsO ₄	3%	1,02
473.	K ₃ AsO ₄	2%	1,02
474.	Na ₂ HAsO ₄	2%	1,02
475.	K ₂ HAsO ₄	2%	1,02
476.	Na ₂ SeO ₄	3%	1,02
477.	K ₂ SeO ₄	3%	1,02
478.	Na ₂ Se	3%	1,02
479.	K ₂ Se	3%	1,02
480.	K ₂ Se	5%	1,02

VII. Рассчитать ионный состав системы и построить график зависимости ионного состава (моль %) от pH среды.

№	Соль	Концентрация	d , г/см ³
481.	Na ₂ CO ₃	0,3 моль/л	-
482.	R ₂ CO ₃	0,2 экв./л	-
483.	Na ₂ S	1 моль/л	-
484.	K ₂ S	11,2 г/л	-
485.	KCN	6% масс.	1,08
486.	KCN	6 масс. %	1,08
487.	NaCN	1 моль/л	-
488.	Na ₂ Se	11,36 масс. %	1,1
489.	Na ₂ Se	11,36 масс. %	1,1
490.	K ₂ Se	157,16 г/л	-
491.	Na ₂ SiO ₃	1 г/л	-
492.	Na ₂ SiO ₃	0,0164 экв./л	-
493.	Na ₂ SiO ₃	0,0082 моль/л	-
494.	K ₂ SiO ₃	0,0164 экв./л	-
495.	Na ₃ PO ₄	1 моль/л	-
496.	K ₃ PO ₄	3 экв./л	-
497.	Na ₃ PO ₃	148 г/л	-
498.	NaBO ₂	1 моль/л	-
499.	NaBO ₂	65,81 г/л	-
500.	KBO ₂	1 моль/л	-
501.	K ₂ GeO ₃	18,22 масс. %	1,09
502.	K ₂ GeO ₃	2 экв./л	-
503.	Na ₂ GeO ₃	1 моль/л	-
504.	NaBrO	1 моль/л	-
505.	Na ₃ PO ₄	1 моль/л	-
506.	Na ₃ PO ₄	16,4 масс. %	1,05
507.	K ₃ PO ₄	3 экв./л	-
508.	K ₃ PO ₄	10,6 г/л	-

509.	K ₃ PO ₄	20 масс %	1,05
510.	Na ₂ SO ₃	6,30%	-

2.4. Равновесия в буферных растворах

Растворы, способные поддерживать определенное значение рН при разбавлении, а также при добавлении некоторых количеств сильной кислоты или щелочи называют буферными. Буферные системы образуются при смешивании растворов слабого электролита (кислоты или основания) и соли данного слабого электролита.

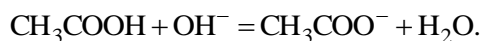
Буферное действие основано на связывании добавляемых ионов Н⁺ или ОН⁻ в молекулы малодиссоциированных соединений.

Различают следующие типы буферных растворов.

1. Смесь слабой кислоты и ее соли, например, CH₃COOH + CH₃COONa (уксусная кислота + ацетат натрия). При добавлении сильной кислоты к этому раствору анионы соли связывают ионы Н⁺ в молекулы малодиссоциированной уксусной кислоты:



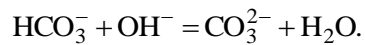
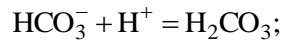
При добавлении щелочи протекает реакция нейтрализации:



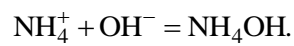
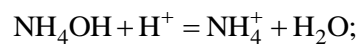
2. Смесь средней и кислой соли или двух кислых солей слабой многоосновной кислоты, например, Na₂CO₃ + NaHCO₃ или

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$. Анионы кислой соли реагируют подобно слабой кислоте в п.1.

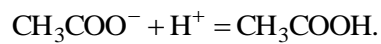
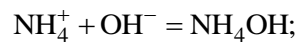
3. Кислые соли слабых многоосновных кислот, при добавлении к растворам которых сильных кислот или щелочей протекают аналогичные реакции:



4. Смесь слабого основания и его соли, например, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Буферное действие основано на реакциях:



5. Соли слабых кислот и слабых оснований, например, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. Буферное действие обусловлено реакциями:



pH буферного раствора вычисляется по формулам:

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg \frac{C_c}{C_k} + \lg \gamma_{\text{An}^-} \quad (2.28)$$

для кислого буферного раствора и

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \left[\text{p}K_d + \lg \frac{C_c}{C_{\text{осн}}} + \lg \gamma_{M^+} \right] \quad (2.29)$$

для щелочного буферного раствора, в которых $\text{p}K_d$ – константа диссоциации слабого электролита; номер константы диссоциации определяется из ионного состава буферного раствора. $\lg \gamma_{\text{An}^-}$ и $\lg \gamma_{M^+}$ – коэффициенты активности аниона соли слабой кислоты и катиона соли слабого основания соответственно.

Емкостью буферного раствора B называют количество сильной кислоты или щелочи, которое требуется добавить к 1 л раствора для изменения его pH на единицу. Раствор утрачивает буферные свойства при добавлении сильной кислоты или щелочи в количестве, превышающем буферную емкость. Различают буферную емкость раствора по кислоте и по щелочи.

Емкость кислого буфера по щелочи, $B_{\text{щ}}$

$$\Delta \text{pH} = \lg \frac{C_{\text{соли}} + B_{\text{щ}}}{C_{\text{к}} - B_{\text{щ}}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к}}} = 1.$$

При решении уравнения получаем:

$$B_{\text{щ}} = \frac{9C_{\text{соли}} - C_{\text{к}}}{10C_{\text{соли}} + C_{\text{к}}}. \quad (2.30)$$

Емкость кислого буфера по кислоте $B_{\text{к}}$:

$$\Delta \text{pH} = \lg \frac{C_{\text{соли}} - B_{\text{к}}}{C_{\text{к}} + B_{\text{к}}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к}}} = -1.$$

Отсюда получаем формулу для расчета

$$B_K = \frac{9C_{\text{соли}} - C_K}{C_{\text{соли}} + 10C_K}. \quad (2.31)$$

Емкости основного буфера по кислоте и по щелочи:

$$B_K = \frac{9C_{\text{соли}} - C_{\text{осн}}}{10C_{\text{соли}} + C_{\text{осн}}} \quad (2.32)$$

и

$$B_{\text{щ}} = \frac{9C_{\text{соли}} - C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}} + C_{\text{осн}}} \quad (2.33)$$

Пример 17.

Вычислить рН буферного раствора, полученного при смешивании 1,8 л 0,2 М уксусной кислоты и 200 мл 0,2 М ацетата натрия;

$$K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Решение. 1. Вычислить концентрации уксусной кислоты и ацетата натрия в буферном растворе по уравнению

$$C_k = \frac{C_i V_i}{V_{\Sigma}},$$

где C_k – концентрация компонента в буферном растворе, моль/л; C_i – концентрация компонента в исходном растворе, моль/л; V_i – объем компонента буферного раствора, л; $V_{\Sigma} = V_{\text{р-р}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} + V_{\text{р-р}}^{\text{CH}_3\text{COONa}}$ – объем буферного раствора, л.

$$C_k^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_i^{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{p-p}}^{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,2 \cdot 1,8}{1,8 + 0,2} = 0,18 \text{ моль/л.}$$

$$C_k^{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{C_i^{\text{CH}_3\text{COONa}} V_{\text{p-p}}^{\text{CH}_3\text{COONa}}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,2 \cdot 0,2}{1,8 + 0,2} = 0,02 \text{ моль/л.}$$

2. Вычислить ионную силу буферного раствора по концентрации в нем ацетата натрия

$$\begin{aligned} I &= 0,5([Na^+]z_{Na^+}^2 + [CH_3COO^-]z_{CH_3COO^-}^2) = \\ &= [C_k^{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot 1^2 + C_k^{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot (-1)^2] = 0,5(0,02 + 0,02) = 0,02 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

и логарифм коэффициента активности ацетат-иона

$$\lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = -0,51 z_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,51 \cdot 1 \cdot \frac{\sqrt{0,02}}{1 + \sqrt{0,02}} = -0,063$$

3. Рассчитать pH буферного раствора

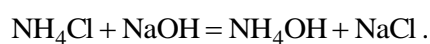
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} + \lg \frac{C_k^{\text{CH}_3\text{COONa}}}{C_k^{\text{CH}_3\text{COOH}}} + \lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \\ &= 4,756 + \lg \frac{0,02}{0,18} - 0,063 = 3,74. \end{aligned}$$

Пример 18.

Вычислить pH буферного раствора, полученного при смешивании 1,8 л 0,2 М хлорида аммония и 0,2 л 0,2 М гидроксида натрия;

$$pK_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,752.$$

Решение. 1. Буферный раствор, состоящий из хлорида и гидроксида аммония, образуется при протекании реакции



2. Вычислить количество вещества хлорида аммония:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = C_{\text{NH}_4\text{Cl}} V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,2 \cdot 1,8 = 0,36 \text{ моль},$$

и гидроксида натрия:

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ моль}.$$

3. Составить материальный баланс реакции

вещество	NH_4Cl	NaOH	NH_4OH	NaCl
было	0,36 моль	0,04 моль	0 моль	0 моль
реакция	-0,04 моль	-0,04 моль	+0,04 моль	+0,04 моль
итого	0,32 моль	0	0,04 моль	0,04 моль

4. Вычислить концентрации веществ в буферном растворе:

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,32}{2} = 0,16 \text{ моль/л},$$

$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{OH}}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,04}{2} = 0,02 \text{ моль/л},$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V_{\Sigma}} = \frac{0,04}{2} = 0,02 \text{ моль/л.}$$

5. Вычислить ионную силу буферного раствора

$$\begin{aligned} I &= 0,5([\text{NH}_4^+]z_{\text{NH}_4^+}^2 + [\text{Na}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{Cl}^-]z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ &= 0,5[C_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot 1^2 + C_{\text{NaCl}} \cdot 1^2 + (C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + C_{\text{NaCl}})(-1)^2] = \\ &= 0,5(0,16 + 0,02 + 0,16 + 0,02) = 0,18 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

6. Вычислить логарифм коэффициента активности ионов аммония

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{NH}_4^+} &= -0,51z_{\text{NH}_4^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \left(\frac{\sqrt{0,18}}{1 + \sqrt{0,18}} - 0,2 \cdot 0,18 \right) = -0,134. \end{aligned}$$

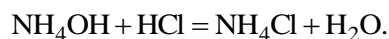
7. Вычислить pH буферного раствора

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - (\text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} + \lg \gamma_{\text{NH}_4^+}) = \\ &= 14 - (4,752 + \lg \frac{0,16}{0,02} - 0,134) = 14 - 5,521 = 8,479. \end{aligned}$$

Пример 19.

Какой объем раствора соляной кислоты концентрацией 0,2 моль/л следует добавить к 500 мл раствора аммиака в воде концентрацией 0,5 моль/л для того, чтобы получить буферный раствор с pH = 8,5; $\text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,752$?

Решение. 1. Буферный раствор, состоящий из гидроксида аммония и хлорида аммония, образуется по реакции:



2. Уравнение расчета pH основного буферного раствора преобразовать

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} + \lg \gamma_{\text{NH}_4^+} \\ &= \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{n_{\text{NH}_4\text{OH}}} + \lg \gamma_{\text{NH}_4^+} = \\ &= \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NH}_4\text{OH}} - n_{\text{HCl}}} + \lg \gamma_{\text{NH}_4^+} = \\ &= \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{n_{\text{HCl}}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}} V_{\text{NH}_4\text{OH}} - n_{\text{HCl}}} + \lg \gamma_{\text{NH}_4^+}, \end{aligned}$$

выразить из него n_{HCl} , полагая коэффициент активности равным единице:

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}}^0 &= \frac{10^{(\text{pOH} - \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}})} C_{\text{NH}_4\text{OH}} V_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1 + 10^{(\text{pOH} - \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}})}} = \\ &= \frac{10^{5,5 - 4,752} \cdot 0,5 \cdot 0,5}{1 + 10^{5,5 - 4,752}} = 0,212 \text{ моль} \end{aligned}$$

и вычислить объем соляной кислоты:

$$V_{\text{HCl}}^0 = \frac{n_{\text{HCl}}^0}{C_{\text{HCl}}} = \frac{0,212}{0,2} = 1,06 \text{ л.}$$

3. Рассчитать концентрацию хлорида аммония в буферном растворе

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\Sigma}} = \frac{n_{\text{HCl}}^0}{V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{0,212}{1,06 + 0,5} = 0,136 \text{ моль/л.}$$

4. Вычислить ионную силу буферного раствора

$$I^0 = 0,5([\text{NH}_4^+]z_{\text{NH}_4^+}^2 + [\text{Cl}^-]z_{\text{Cl}^-}^2) = 0,5[C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 \cdot 1^2 + C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 \cdot (-1)^2] = \\ = 0,5(0,136 + 0,136) = 0,136 \text{ моль/л}$$

и логарифм коэффициента активности катионов аммония

$$\lg \gamma_{\text{NH}_4^+}^0 = -0,51z_{\text{NH}_4^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I^0}}{1 + \sqrt{I^0}} - 0,2I^0 \right) = \\ = -0,51 \left(\frac{\sqrt{0,136}}{1 + \sqrt{0,136}} - 0,2 \cdot 0,136 \right) = -0,123.$$

5. Уточнить количество вещества соляной кислоты

$$n_{\text{HCl}}^1 = \frac{10^{(\text{pOH} - \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+}^0)} C_{\text{NH}_4\text{OH}} V_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1 + 10^{(\text{pOH} - \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+}^0)}} = \\ = \frac{10^{5,5 - 4,752 + 0,123} \cdot 0,5 \cdot 0,5}{1 + 10^{5,5 - 4,752 + 0,123}} = 0,22 \text{ моль}$$

и ее объем:

$$V_{\text{HCl}}^1 = \frac{n_{\text{HCl}}^1}{C_{\text{HCl}}} = \frac{0,22}{0,2} = 1,1 \text{ л} \neq 1,06 \text{ л.}$$

6. Пересчитать концентрацию хлорида аммония

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^1 = \frac{n_{\text{HCl}}^1}{V_{\text{HCl}}^1 + V_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{0,22}{1,1 + 0,5} = 0,1375 \text{ моль/л,}$$

ионную силу буферного раствора

$$I^1 = 0,5(C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^1 + C_{\text{NH}_4\text{OH}}^1) = 0,5(0,1375 + 0,1375) = 0,1375 \text{ моль/л}$$

и логарифм коэффициента активности катионов аммония

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{NH}_4^+}^1 &= -0,51z_{\text{NH}_4^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I^1}}{1 + \sqrt{I^1}} - 0,2I^1 \right) = \\ &= -0,51 \left(\frac{\sqrt{0,1375}}{1 + \sqrt{0,1375}} - 0,2 \cdot 0,1375 \right) = -0,124. \end{aligned}$$

7. Пересчитать количество вещества соляной кислоты

5. Уточнить количество вещества соляной кислоты

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}}^2 &= \frac{10^{(\text{pOH} - \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+}^1)} C_{\text{NH}_4\text{OH}} V_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1 + 10^{(\text{pOH} - \text{p}K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} - \lg \gamma_{\text{NH}_4^+}^1)}} = \\ &= \frac{10^{5,5 - 4,752 + 0,124} \cdot 0,5 \cdot 0,5}{1 + 10^{5,5 - 4,752 + 0,124}} = 0,22 \text{ моль} \end{aligned}$$

и ее объем:

$$V_{\text{HCl}}^2 = \frac{n_{\text{HCl}}^1}{C_{\text{HCl}}} = \frac{0,22}{0,2} = 1,1 \text{ л} = V_{\text{HCl}}^1.$$

При равенстве объемов соляной кислоты расчет можно считать окончанным.

Пример 20.

На сколько изменится рН если к 500 мл раствора уксусной кислоты концентрацией 0,2 моль/л прибавить 50 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль/л?

Решение. 1. Вычислить рН раствора уксусной кислоты:

$$a_{\text{H}^+} = \sqrt{K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(1,87 \cdot 10^{-3}) = 2,23.$$

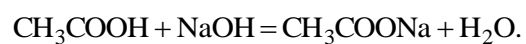
2. Вычислить количество вещества уксусной кислоты

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2 \cdot 0,5 = 0,1 \text{ моль}$$

и гидроксида натрия

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 1,0 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ моль.}$$

Гидроксид натрия находится в недостатке по отношению к количеству уксусной кислоты, следовательно, при смешивании растворов, образуется ацетатный буферный раствор по реакции



3. Составить материальный баланс реакции

вещество	CH ₃ COOH	NaOH	CH ₃ COONa	H ₂ O
было	0,1 моль	0,05 моль	0 моль	0 моль
реакция	-0,05 моль	-0,05 моль	+0,05 моль	+0,05 моль
итого	0,05 моль	0	0,05 моль	0,05 моль

4. Вычислить концентрацию уксусной кислоты

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^k}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,05}{0,5 + 0,05} = 0,091 \text{ моль/л}$$

и ацетата натрия

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,05}{0,5 + 0,05} = 0,091 \text{ моль/л}$$

в буферном растворе.

5. Рассчитать ионную силу буферного раствора по концентрации ацетата натрия

$$I = 0,5([\text{Na}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{CH}_3\text{COO}^-]z_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^2) = \\ = 0,5(0,091 + 0,091) = 0,091 \text{ моль/л.}$$

и логарифм коэффициента активности ацетат-иона

$$\lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = -0,51z_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ = -0,51 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,091}}{1 + \sqrt{0,091}} - 0,2 \cdot 0,091 \right) = -0,109.$$

6. Вычислить рН буферного раствора

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_d^{\text{CH}_3\text{COOH}} + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} + \lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \\ &= 4,75 + \lg \frac{0,091}{0,091} - 0,109 = 4,64. \end{aligned}$$

7. Определить изменение рН

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{буф.}} - \text{pH}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,64 - 2,73 = 1,91.$$

Пример 21.

Вычислить изменение рН ацетатного буферного раствора, содержащего 0,01 моль ацетата натрия и 0,02 моль уксусной кислоты при добавлении к 100 его миллилитрам а) 10 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,5 моль/л и б) 10 мл раствора гидроксида калия концентрацией 0,5 моль/л.

Решение.

Задачи для решения

511. К 200 мл 0,5 н. раствора уксусной кислоты добавили 10 мл 0,8 н. раствора едкого натра. Определить рН полученного раствора.

512. Какой объем 20 % раствора уксусной кислоты плотностью 1,026 г/см³ следует прилить к 1 л 0,075 н. раствора ацетата натрия, чтобы получить буферный раствор с рН = 2,75?

513. Рассчитать рН раствора, содержащего 1,5 моль/л ацетата натрия и 0,75 моль/л уксусной кислоты. На сколько изменится

величина рН в результате добавления к 50 мл этого раствора 1 мл 2 н. раствора едкого натра?

514. Сколько граммов безводного бензойнокислого натрия необходимо прибавить к 100 мл 0,02 моль/л раствора бензойной кислоты C_6H_5COOH , чтобы получить буферный раствор с $pH=5$?

515. К 25 мл 2 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,99 \text{ г/см}^3$ добавили 1,5 г хлорида аммония. Определить рН полученного раствора, если его плотность равна $1,01 \text{ г/см}^3$.

516. Как изменится рН в 0,1 н. растворе уксусной кислоты после добавления к нему кристаллического ацетата натрия до концентрации 0,1 моль/л?

517. На сколько изменится рН раствора, полученного смешиванием 100 мл 5 % раствора муравьиной кислоты плотностью $1,008 \text{ г/см}^3$ и 100 мл 7 % раствора формиата калия плотностью $1,01 \text{ г/см}^3$, если к нему прилить 50 мл 0,2 н. раствора едкого калия?

518. Какой объём 20 % фосфорной кислоты (плотность $1,113 \text{ г/мл}$) надо добавить к 2 л раствора едкого калия с концентрацией 0,2 моль/л для получения буферного раствора с $pH=6$?

519. На сколько изменится рН раствора, содержащего в 200 мл 2,14 г хлорида аммония и 2,1 г гидроксида аммония, в результате добавления к нему 10 мл 2 н. раствора соляной кислоты?

520. Какой объём 0,5 моль/л раствора гидроксида бария следует добавить к 1,5 л 5 % раствора уксусной кислоты (плотность $1,006 \text{ г/см}^3$), чтобы получить буферный раствор с $pH=4$?

521. Рассчитать рН раствора, полученного смешиванием 10 м^3 2 % раствора едкого натра (плотность $1,021 \text{ г/см}^3$) и 15 м^3 5 % фосфорной кислоты (плотность $1,026 \text{ г/см}^3$).

522. Какой объем 20 %-ной серной кислоты (плотность $1,139 \text{ г/мл}$) необходимо добавить к 5 л раствора этиламина с концентрацией 0,02 моль/л для получения буферного раствора с $\text{pH}=9,8$?

523. К 5 л 5 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,986 \text{ г/мл}$ добавили 10 л 3 % раствора серной кислоты плотностью $1,019 \text{ г/мл}$. Определить рН полученного раствора.

524. Определить рН, борно-натриевого буферного раствора, если концентрация H_3BO_3 15 %, NaH_2BO_3 10 %, а средняя плотность раствора $1,12 \text{ г/см}^3$.

525. Рассчитать рН раствора, полученного путем поглощения 20 л углекислого газа раствором едкого натра в количестве 6 л и с концентрацией 0,1 моль/л. Процесс вели при температуре 25°C и давлении 1 атм.

526. Определить рН, фосфорно-натриевого буфера, если в 1 л раствора содержится 19,6 г фосфорной кислоты и 30 г дигидрофосфата натрия.

527. Объем хлористого водорода, равный 5 м^3 , был измерен при температуре 100°C и давлении 1,5 атм. Определить рН раствора, полученного в результате поглощения этого газа 5 м^3 раствора гидроксида аммония с концентрацией 0,1 моль/л.

528. Рассчитать pH раствора, в 1 л которого содержится 12,5 г ацетата натрия и 17,5 г уксусной кислоты.

529. Какой объем аммиака должен быть поглощен при 25°C и давлении 1 атм 2 % раствором серной кислоты плотностью 1,012 г/мл в количестве 300 мл, чтобы полученный раствор имел значение pH=10?

530. Каков pH аммиачно-хлоридного буфера, содержащего в 1 л 70 г гидроксида аммония и 26,7 г хлорида аммония?

531. Какой объем 4,27 % раствора аммиака плотностью 0,98 г/см³ надо добавить к 200 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, чтобы получить буферный раствор с pH=8,24?

532. Рассчитать pH смеси карбоната и гидрокарбоната калия с концентрацией по 0,02 моль/л.

533. Сколько миллилитров 6 % раствора уксусной кислоты плотностью 1,007 г/см³ следует прилить к 100 мл 0,6 % раствора едкого натра плотностью 1,005 г/см³, чтобы получить буферный раствор с pH=4,18?

534. Рассчитать pH раствора дигидрофосфата натрия с концентрацией 1 моль/л

535. Сколько граммов гипобромита натрия NaBrO следует добавить к 10 л 0,5 н. раствора бромноватистой кислоты, константа диссоциации которой равна $2,06 \cdot 10^{-9}$, чтобы получить буферный раствор с pH=6,74?

536. Рассчитать pH раствора гидросульфида калия с концентрацией 1 моль/л.

537. Какой объем аммиака должен быть поглощен при 25°C и давлении 1 атм 2 % раствором соляной кислоты (плотность 1,008 г/см³) в количестве 300 мл, чтобы полученный раствор имел значение pH=10?

538. Каково значение pH аммиачно-хлоридного буфера, содержащего в 1 л 70 г гидроксида аммония и 26,7 г хлорида аммония?

539. Как изменится pH CH₃COOH в 0,2 М растворе, если к 100 мл этого раствора прибавили 30 мл 0,3 М раствора ацетата натрия.

540. Рассчитать pH полученного раствора, если к 100 мл 0,0375 М CH₃COOH прибавили 0,102 г CH₃COONa.

541. Вычислить pH раствора, полученного смешиванием 25 мл 0,2 М CH₃COOH и 15 мл 0,1 М CH₃COONa.

542. Вычислить pH полученного раствора, если в 1 л воды содержится 60,05 г CH₃COOH и 82,03 г CH₃COONa.

543. Вычислить pH раствора, если к 2 л воды прибавили 23 г HCOOH и 21 г HCOOK.

544. Вычислить pH раствора, полученного смешиванием 15 мл 0,1 м HCOOH и 12 мл 0,2 М HCOONa.

545. Какой объем 0,2 М NaOH надо прибавить к 40 мл 0,1 М раствора лимонной кислоты, чтобы получить раствор с pH = 3,0?

546. Какой объем раствора NaOH концентрацией 0,4 % надо прибавить к 23 мл 0,2 М раствора ортофосфорной кислоты, чтобы получить раствора с $\text{pH} = 2,3$?

547. Какую массу гидроксида натрия надо растворить в 100 мл 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия, чтобы получить раствор с $\text{pH} = 10$?

548. Какую массу гидрокарбоната натрия надо растворить в 30 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 1 %, чтобы получить раствор с $\text{pH} = 10,0$?

549. Как изменится pH 1 % раствора HCOOH, если к 230 мл этого раствора прибавить 540 мл раствора HCOOK концентрацией 0,5 %?

550. Сколько миллилитров 0,2 м HCl надо добавить к 50 мл 0,1 М Na_2CO_3 , чтобы получить раствор с $\text{pH} = 10,5$?

551. К 200 мл 0,5 н. раствора уксусной кислоты добавили 10 мл 0,8 н. раствора едкого натра. Определить pH полученного раствора.

552. Какой объем 20 % раствора уксусной кислоты плотностью $1,026 \text{ г/см}^3$ следует прилить к 1 л 0,075 н. раствора ацетата натрия, чтобы получить буферный раствор с $\text{pH} = 2,75$?

553. Рассчитать pH раствора, содержащего 1,5 моль/л ацетата натрия и 0,75 моль/л уксусной кислоты. На сколько изменится величина pH в результате добавления к 50 мл этого раствора 1 мл 2 н. раствора едкого натра?

554. Сколько граммов безводного бензойнокислого натрия необходимо прибавить к 100 мл 0,02 моль/л раствора бензойной кислоты C_6H_5COOH , чтобы получить буферный раствор с $pH=5$?

555. К 25 мл 2 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,99 \text{ г/см}^3$ добавили 1,5 г хлорида аммония. Определить pH полученного раствора, если его плотность равна $1,01 \text{ г/см}^3$.

556. Как изменится pH в 0,1 н. растворе уксусной кислоты после добавления к нему кристаллического ацетата натрия до концентрации 0,1 моль/л?

557. На сколько изменится pH раствора, полученного смешиванием 100 мл 5 % раствора муравьиной кислоты плотностью $1,008 \text{ г/см}^3$ и 100 мл 7 % раствора формиата калия плотностью $1,01 \text{ г/см}^3$, если к нему прилить 50 мл 0,2 н. раствора едкого калия?

558. Какой объем 20 % фосфорной кислоты (плотность $1,113 \text{ г/мл}$) надо добавить к 2 л раствора едкого калия с концентрацией 0,2 моль/л для получения буферного раствора с $pH=6$?

559. На сколько изменится pH раствора, содержащего в 200 мл 2,14 г хлорида аммония и 2,1 г гидроксида аммония, в результате добавления к нему 10 мл 2 н. раствора соляной кислоты?

560. Какой объем 0,5 моль/л раствора гидроксида бария следует добавить к 1,5 л 5 % раствора уксусной кислоты (плотность $1,006 \text{ г/см}^3$), чтобы получить буферный раствор с $pH=4$?

561. Рассчитать pH раствора, полученного смешиванием 10 м^3 2 % раствора едкого натра (плотность $1,021 \text{ г/см}^3$) и 15 м^3 5 % фосфорной кислоты (плотность $1,026 \text{ г/см}^3$).

562. Какой объем 20 %-ной серной кислоты (плотность $1,139 \text{ г/мл}$) необходимо добавить к 5 л раствора этиламина с концентрацией 0,02 моль/л для получения буферного раствора с $\text{pH}=9,8$?

563. К 5 л 5 % раствора гидроксида аммония плотностью $0,986 \text{ г/мл}$ добавили 10 л 3 % раствора серной кислоты плотностью $1,019 \text{ г/мл}$. Определить pH полученного раствора.

564. Определить pH, борно-натриевого буферного раствора, если концентрация H_3BO_3 15 %, NaH_2BO_3 10 %, а средняя плотность раствора $1,12 \text{ г/см}^3$.

565. Рассчитать pH раствора, полученного путем поглощения 20 л углекислого газа раствором едкого натра в количестве 6 л и с концентрацией 0,1 моль/л. Процесс вели при температуре 25°C и давлении 1 атм.

566. Определить pH, фосфорно-натриевого буфера, если в 1 л раствора содержится 19,6 г фосфорной кислоты и 30 г дигидрофосфата натрия.

567. Объем хлористого водорода, равный 5 м^3 , был измерен при температуре 100°C и давлении 1,5 атм. Определить pH раствора, полученного в результате поглощения этого газа 5 м^3 раствора гидроксида аммония с концентрацией 0,1 моль/л.

568. Рассчитать pH раствора, в 1 л которого содержится 12,5 г ацетата натрия и 17,5 г уксусной кислоты.

569. Какой объем аммиака должен быть поглощен при 25°C и давлении 1 атм 2 % раствором серной кислоты плотностью 1,012 г/мл в количестве 300 мл, чтобы полученный раствор имел значение pH=10?

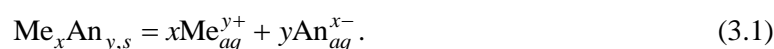
570. Каков pH аммиачно-хлоридного буфера, содержащего в 1 л 70 г гидроксида аммония и 26,7 г хлорида аммония?

3. Равновесия в насыщенных растворах

3.1. Общие сведения

Насыщенным называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества. Концентрацию насыщенного называют растворимостью и обозначают S . Растворимость зависит от температуры и состава раствора.

Равновесие между солью, состоящей из катионов металла Me_{aq}^{z+} и анионов кислотного остатка An_{aq}^{z-} , и ее насыщенным раствором описывается уравнением:



Константу данного равновесия называют произведением растворимости соли и обозначают L . Согласно закону действующих масс:

$$L = a_{\text{Me}^{y+}}^x a_{\text{An}^{x-}}^y = \gamma_{\pm}^{x+y} [\text{Me}_{aq}^{y+}]^x [\text{An}_{aq}^{x-}]^y, \quad (3.2)$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности.

Значения произведений растворимости обычно берут в справочной литературе или вычисляют через энергию Гиббса реакции растворения соли:

$$\Delta_s G_{298}^{\circ} = x\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Me}_{aq}^{z+}) + y\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{An}_{aq}^{z-}) - \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Me}_x\text{An}_{y,s}); \quad (3.3)$$

$$\ln L_{298}^{\text{Me}_x\text{An}_y} = -\frac{\Delta_s G_{298}^0}{RT}; \quad (3.4)$$

$$L = e^{\ln L_{298}^{\text{Me}_x\text{An}_y}}. \quad (3.5)$$

3.2. Растворимость в бинарной системе соль - вода

Растворимость соли соответствует ее концентрации в насыщенном растворе, т.е. $S = [\text{Me}_x\text{An}_y]$. Согласно уравнению растворимости: $\text{Me}_x\text{An}_{y,s} = x\text{Me}_{aq}^{y+} + y\text{An}_{aq}^{x-}$, при растворении 1 моль соли образуется x моль катионов металла и y моль анионов кислотного остатка: $[\text{Me}_{aq}^{y+}] = x \cdot S$ и $[\text{An}_{aq}^{x-}] = yS$. Уравнение закона действующих масс (3.2) можно записать в следующем виде:

$$L = \gamma_{\pm}^{x+y} (xS)^x (yS)^y = \gamma_{\pm}^{x+y} x^x y^y S^{x+y}, \quad (3.8)$$

из которого следует уравнение расчета растворимости:

$$S = \frac{\sqrt[x+y]{\frac{L}{x^x y^y}}}{\gamma_{\pm}}. \quad (3.9)$$

Расчет среднего ионного коэффициента активности следует выполнять по ориентировочному значению растворимости соли S^0 , которое высчитывают полагая $\gamma_{\pm} = 1$:

$$S^0 = \sqrt[x+y]{\frac{L}{x^x y^y}}. \quad (3.10)$$

Значение S^0 используется в уравнении расчета ионной силы раствора (1.1):

$$\begin{aligned} I &= 0,5([\text{Me}^{y+}]z_{\text{Me}^{y+}}^2 + [\text{An}^{x-}]z_{\text{An}^{x-}}^2) = \\ &= 0,5[xS^0(y+)^2 + yS^0(x-)^2]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Далее следует вычислить значение коэффициента активности по уравнению (1.2) или (1.3) и произвести уточнение значения растворимости по уравнению (3.9) – S^1 .

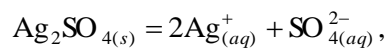
Если значения S^0 и S^1 совпадут (что вполне вероятно при низкой ионной силе раствора), то расчет растворимости считается законченным. Если совпадение не достигнуто, то следует повторить расчет ионной силы раствора с использованием значения S^1 , пересчитать величину среднего ионного коэффициента активности с новым значением ионной силы раствора и снова уточнить величину растворимости. Расчеты следует повторять по тех пор, пока два значения растворимости не совпадут между собой.

Пример 22.

Рассчитать растворимость Ag_2SO_4 в воде при 25°C

Решение. I. Вычисление растворимости сульфата серебра в воде

1. Составить уравнение диссоциации Ag_2SO_4 , отвечающее равновесному растворению соли:



согласно которому $[Ag^+] = 2S$; $[SO_4^{2-}] = S$.

2. Составить уравнение произведения растворимости Ag_2SO_4 :

$$\begin{aligned}L_{Ag_2SO_4} &= a_{Ag^+}^2 a_{SO_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [Ag^+]^2 \gamma_{\pm} [SO_4^{2-}] = \\ &= \gamma_{\pm}^3 \cdot (2S)^2 \cdot S = 4\gamma_{\pm}^3 S^3\end{aligned}$$

3. Вычислить ориентировочное значение растворимости Ag_2SO_4 принимая при этом значение $\gamma_{\pm} = 1$

$$S^0 = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,24 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,0145 \text{ моль/кг.}$$

4. По найденному ориентировочному значению S^0 вычислить ионную силу раствора

$$\begin{aligned}I^0 &= 0,5([Ag^+]z_{Ag^+}^2 + [SO_4^{2-}]z_{SO_4^{2-}}^2) = \\ &= 0,5(2S^0 \cdot 1^2 + S^0(-2)^2) = 3 \cdot 0,0145 = 0,0435 \text{ моль/кг.}\end{aligned}$$

5. Вычислить средний ионный коэффициент активности

$$\begin{aligned}\lg \gamma_{\pm} &= -0,51 |z_{Ag^+} z_{SO_4^{2-}}| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) = \\ &= -0,51 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,0435}}{1 + \sqrt{0,0435}} \right) = -0,176, \\ \gamma_{\pm} &= 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 10^{-0,176} = 0,67.\end{aligned}$$

6. Вычислить растворимость сульфата серебра, учтя найденное значение среднего ионного коэффициента активности

$$S^I = \sqrt[3]{\frac{L}{4\gamma_{\pm}^3}} = \frac{S^0}{\gamma_{\pm}} = \frac{0,0145}{0,67} = 0,0216$$

7. По найденному ориентировочному значению S^I вычислить ионную силу раствора

$$\begin{aligned} I^I &= 0,5([Ag^+]z_{Ag^+}^2 + [SO_4^{2-}]z_{SO_4^{2-}}^2) = \\ &= 0,5(2S^I \cdot 1^2 + S^I(-2)^2) = 3 \cdot 0,0216 = 0,0648 \text{ моль/кг.} \end{aligned}$$

8. Вычислить средний ионный коэффициент активности

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -0,51 |z_{Ag^+} z_{SO_4^{2-}}| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,0648}}{1 + \sqrt{0,0648}} - 0,2 \cdot 0,0648 \right) = -0,194; \\ \gamma_{\pm} &= 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 10^{-0,194} = 0,64. \end{aligned}$$

9. Уточнить растворимость сульфата серебра, учтя найденное значение среднего ионного коэффициента активности

$$S^{II} = \sqrt[3]{\frac{L}{4\gamma_{\pm}^3}} = \frac{S^0}{\gamma_{\pm}} = \frac{0,0145}{0,64} = 0,0226$$

10. Проверить правильность вычислений растворимости сульфата серебра. Для этого выполнить еще один цикл расчетов

ионной силы раствора, среднего ионного коэффициента активности и значения растворимости

$$I^{\text{III}} = 0,5 \left([\text{Ag}^+] z_{\text{Ag}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right) =$$

$$= 0,5 (2S^{\text{II}} \cdot 1^2 + S^{\text{II}} (-2)^2) = 3 \cdot 0,0226 = 0,068 \text{ моль/кг.}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 | z_{\text{Ag}^+} z_{\text{SO}_4^{2-}} | \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) =$$

$$= -0,51 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,068}}{1 + \sqrt{0,068}} - 0,2 \cdot 0,068 \right) = -0,197;$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 10^{-0,197} = 0,635.$$

$$S^{\text{III}} = \sqrt[3]{\frac{L}{4\gamma_{\pm}^3}} = \frac{S^0}{\gamma_{\pm}} = \frac{0,0145}{0,635} = 0,0228 \text{ моль/кг.}$$

11. Так как значения S^{II} и S^{III} не совпали, следует проделать еще один цикл вычислений

$$I^{\text{III}} = 0,5 \left([\text{Ag}^+] z_{\text{Ag}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right) =$$

$$= 0,5 (2S^{\text{II}} \cdot 1^2 + S^{\text{II}} (-2)^2) = 3 \cdot 0,0228 = 0,068 \text{ моль/кг.}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 | z_{\text{Ag}^+} z_{\text{SO}_4^{2-}} | \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) =$$

$$= -0,51 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,068}}{1 + \sqrt{0,068}} - 0,2 \cdot 0,68 \right) = -0,197;$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 10^{-0,197} = 0,635.$$

$$S^{\text{IV}} = \sqrt[3]{\frac{L}{4\gamma_{\pm}^3}} = \frac{S^0}{\gamma_{\pm}} = \frac{0,0145}{0,635} = 0,0228 \text{ моль/кг.}$$

Значения S^{III} и S^{IV} совпали, следовательно, расчеты можно остановить. В дальнейших вычислениях следует использовать растворимость сульфата серебра в воде, равную 0,0228 моль/кг.

3.3. Растворимость в многокомпонентной системе с индифферентным электролитом

В этом случае расчет растворимости сводится к влиянию ионной силы раствора на растворимость трудно растворимого соединения. Ионную силу раствора следует вычислять, ориентируясь на соотношение концентраций в растворе трудно растворимой соли и соли, содержащей одноименный ион.

Если разница между ними не велика, то в уравнении ионной силы следует учитывать все ионные компоненты раствора. Если концентрация электролита, содержащего одноименный ион, в 10 и более раз превышает растворимость осадка, то значением растворимости при расчете ионной силы раствора можно пренебречь.

Пример 23

Рассчитать растворимость Ag_2SO_4 в растворе нитрата натрия, концентрацией 0,1 моль/кг, если его растворимость в воде составляет 0,0228 моль/кг.

Решение. 1. Вычислить ионную силу раствора, содержащего сульфат серебра и нитрат натрия

$$\begin{aligned}
I^I &= 0,5([\text{Na}_{aq}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{NO}_{3,aq}^-]z_{\text{NO}_3^-}^2 + [\text{Ag}_{aq}^+]z_{\text{Ag}^+}^2 + [\text{SO}_{4,aq}^{2-}]z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 = \\
&= 0,5[C_{\text{NaNO}_3} \cdot 1^2 + C_{\text{NaNO}_3} \cdot 1^2 + 2S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1^2 + S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (-2)^2] = \\
&= 0,5 \cdot (0,1 + 0,1 + 2 \cdot 0,0228 + 0,228 \cdot 4) = 0,168 \text{ моль/кг}.
\end{aligned}$$

2. Вычислить средний ионный коэффициент активности сульфата серебра

$$\begin{aligned}
\lg \gamma_{\pm}^I &= -0,51 | z_{\text{Ag}^+} z_{\text{SO}_4^{2-}} | \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\
&= -0,51 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,168}}{1 + \sqrt{0,168}} - 0,2 \cdot 0,168 \right) = -0,262; \\
\gamma_{\pm}^I &= 10^{\lg \gamma_{\pm}^I} = 10^{-0,262} = 0,547.
\end{aligned}$$

3. Вычислить растворимость сульфата серебра в присутствии нитрата натрия

$$S^I = \sqrt[3]{\frac{L}{4(\gamma_{\pm}^I)^3}} = \frac{S^0}{\gamma_{\pm}^I} = \frac{0,0145}{0,547} = 0,0265 \text{ моль/кг}.$$

4. Пересчитать ионную силу раствора с учетом растворимости сульфата серебра, вычисленной в п. 3

$$\begin{aligned}
I^{II} &= 0,5([\text{Na}_{aq}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{NO}_{3,aq}^-]z_{\text{NO}_3^-}^2 + [\text{Ag}_{aq}^+]z_{\text{Ag}^+}^2 + [\text{SO}_{4,aq}^{2-}]z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 = \\
&= 0,5[C_{\text{NaNO}_3} \cdot 1^2 + C_{\text{NaNO}_3} \cdot 1^2 + 2S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1^2 + S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (-2)^2] = \\
&= 0,5 \cdot (0,1 + 0,1 + 2 \cdot 0,0265 + 0,265 \cdot 4) = 0,18 \text{ моль/кг},
\end{aligned}$$

средний ионный коэффициент активности сульфата серебра

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm}^{\text{II}} &= -0,51 |z_{\text{Ag}^+} z_{\text{SO}_4^{2-}}| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,18}}{1 + \sqrt{0,18}} - 0,2 \cdot 0,18 \right) = -0,267; \\ \gamma_{\pm}^{\text{II}} &= 10^{\lg \gamma_{\pm}^{\text{II}}} = 10^{-0,267} = 0,54 \end{aligned}$$

и растворимость сульфата серебра в присутствии нитрата натрия

$$S^{\text{II}} = \frac{S^0}{\gamma_{\pm}^{\text{II}}} = \frac{0,0145}{0,54} = 0,0268 \text{ моль/кг.}$$

5. $S^{\text{I}} \neq S^{\text{II}}$, следовательно, следует повторить пересчет ионной силы раствора, коэффициента активности и растворимости

$$\begin{aligned} I^{\text{III}} &= 0,5([\text{Na}_{aq}^+] z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{NO}_{3, aq}^-] z_{\text{NO}_3^-}^2 + [\text{Ag}_{aq}^+] z_{\text{Ag}^+}^2 + [\text{SO}_{4, aq}^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= 0,5[C_{\text{NaNO}_3} \cdot 1^2 + C_{\text{NaNO}_3} \cdot 1^2 + 2S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1^2 + S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (-2)^2] = \\ &= 0,5 \cdot (0,1 + 0,1 + 2 \cdot 0,0268 + 0,268 \cdot 4) = 0,18 \text{ моль/кг,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm}^{\text{III}} &= -0,51 |z_{\text{Ag}^+} z_{\text{SO}_4^{2-}}| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,18}}{1 + \sqrt{0,18}} - 0,2 \cdot 0,18 \right) = -0,267; \\ \gamma_{\pm}^{\text{III}} &= 10^{\lg \gamma_{\pm}^{\text{III}}} = 10^{-0,267} = 0,54 \end{aligned}$$

$$S^{\text{III}} = \frac{S^0}{\gamma_{\pm}^{\text{III}}} = \frac{0,0145}{0,54} = 0,0268 \text{ моль/кг.}$$

6. $S^{\text{II}} = S^{\text{III}}$ и окончательное значение растворимости сульфата серебра в растворе нитрата натрия составляет 0,0268 моль/кг.

Полученное значение растворимости сульфата серебра в присутствии постороннего электролита превышает найденное для бинарной системы сульфат серебра – вода (0,0228 моль/кг). При повышении ионной силы раствора растворимость малорастворимого соединения должна увеличиваться, что согласуется с полученными расчетными данными.

Пример 24.

Вычислить растворимость сульфата бария ($L = 10^{-10}$) в растворе хлорида кальция концентрацией 0,1 моль/кг.

Решение. 1. Составить уравнение растворимости сульфата бария



его произведение растворимости

$$L_{\text{BaSO}_4} = a_{\text{Ba}_{aq}^{2+}} a_{\text{SO}_{4,aq}^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ba}_{aq}^{2+}] [\text{SO}_{4,aq}^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 S^2$$

и вычислить ориентировочное значение растворимости сульфата бария в воде

$$S^0 = \sqrt{L_{\text{BaSO}_4}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

2. Вычислить ионную силу раствора, содержащего сульфат бария и хлорид кальция. Очевидно, что ионная сила раствора будет определяться только концентрацией индифферентного электролита

$$\begin{aligned} I &= 0,5([Ca_{aq}^{2+}]z_{Ca^{2+}}^2 + [Cl_{aq}^-]z_{Cl^-}^2) = \\ &= 0,5[C_{CaCl_2} \cdot 2^2 + 2C_{CaCl_2}(-1)^2] = \\ &= 0,5(0,1 \cdot 4 + 2 \cdot 0,1) = 0,3 \text{ моль/кг.} \end{aligned}$$

3. Вычислить средний ионный коэффициент активности сульфата бария

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm}^{BaSO_4} &= -0,51 |z_{Ba^{2+}} z_{SO_4^{2-}}| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,2 \cdot 0,3 \right) = -0,6; \\ \gamma_{\pm}^{BaSO_4} &= 10^{\lg \gamma_{\pm}^{BaSO_4}} = 10^{-0,6} = 0,25. \end{aligned}$$

4. Рассчитать растворимость сульфата бария в присутствии хлорида кальция

$$S = \frac{S^0}{\gamma_{\pm}^{BaSO_4}} = \frac{1 \cdot 10^{-5}}{0,25} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

3.4. Растворимость в многокомпонентной системе с одноименными ионами

В этом случае раствор содержит, помимо трудно растворимой соли, другой сильный электролит, как правило, хорошо раство-

римую соль, имеющий в своем составе одноименные с составом осадка ионы, например: $\text{BaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ или $\text{AgCl} - \text{AgNO}_3$.

В этом случае при составлении уравнения закона действующих масс следует учитывать, что концентрация катиона или аниона может складываться из нескольких источников.

В присутствии одноименного аниона $\text{Me}_x\text{An}_y - \text{M}_x\text{An}_z$ уравнение закона действующих масс

$$L = \gamma_{\pm}^{x+y} [\text{Me}_{aq}^{y+}]^x [\text{An}_{aq}^{x-}]^y = \gamma_{\pm}^{x+y} (xS)^x (yS + zC_{\text{M}_x\text{An}_z})^y. \quad (3.12)$$

Например, уравнение закона действующих масс для системы $\text{BaSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$L_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}_{aq}^{2+}] [\text{SO}_{4,aq}^{2-}] = S(S + 3C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}).$$

В присутствии одноименного катиона $\text{Me}_x\text{An}_y - \text{Me}_z\text{A}_y$

$$L = \gamma_{\pm}^{x+y} [\text{Me}_{aq}^{y+}]^x [\text{An}_{aq}^{x-}]^y = \gamma_{\pm}^{x+y} (xS + zC_{\text{M}_x\text{An}_z})^x (yS)^y. \quad (3.13)$$

Например, уравнение закона действующих масс для системы $\text{BaSO}_4 - \text{BaCl}_2$:

$$L_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}_{aq}^{2+}] [\text{SO}_{4,aq}^{2-}] = (S + C_{\text{BaCl}_2}) \cdot S.$$

В обоих случаях приходится решать степенное уравнение второго или более высокого порядка.

Ионную силу раствора в присутствии одноименного иона следует вычислять, ориентируясь на соотношение концентраций в растворе трудно растворимой соли и соли, содержащей одноименный ион.

Если разница между ними не велика, то в уравнении ионной силы следует учитывать все ионные компоненты раствора. Если концентрация электролита, содержащего одноименный ион, в 10 и более раз превышает растворимость осадка, то значением растворимости при расчете ионной силы раствора можно пренебречь.

Следует запомнить, что *растворимость в присутствии одноименных ионов всегда понижается.*

Пример 25.

Вычислить растворимость сульфата серебра в растворе сульфата натрия концентрацией 0,1 моль/кг, если растворимость сульфата серебра в воде составляет 0,0228 моль/кг.

Решение. 1. Вычислить ионную силу раствора, содержащего сульфат серебра и сульфат натрия

$$\begin{aligned} I &= 0,5([Na_{aq}^+]z_{Na^+}^2 + [SO_4^{2-}]z_{SO_4^{2-}}^2 + [Ag_{aq}^+]z_{Ag^+}^2) = \\ &= 0,5[2C_{Na_2SO_4} \cdot 1^2 + (C_{Na_2SO_4} + S_{Ag_2SO_4}^{H_2O}) \cdot (-2)^2 + 2S_{Ag_2SO_4}^{H_2O} \cdot 1^2] = \\ &= 0,5 \cdot [2 \cdot 0,1 + (0,1 + 0,0228) \cdot 4 + 2 \cdot 0,0228] = 0,37 \text{ моль/кг.} \end{aligned}$$

2. Вычислить средний ионный коэффициент активности сульфата серебра

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm}^{\text{Ag}_2\text{SO}_4} &= -0,51 |z_{\text{Ag}^+} z_{\text{SO}_4^{2-}}| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,37}}{1 + \sqrt{0,34}} - 0,2 \cdot 0,37 \right) = -0,31; \\ \gamma_{\pm}^{\text{Ag}_2\text{SO}_4} &= 10^{\lg \gamma_{\pm}^{\text{Ag}_2\text{SO}_4}} = 10^{-0,31} = 0,5. \end{aligned}$$

3. В уравнении произведения растворимости сульфата серебра концентрация сульфат-ионов будет суммой растворимости сульфата серебра в присутствии сульфата натрия (S) и концентрации Na_2SO_4

$$\begin{aligned} L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} &= a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ag}^+]^2 \gamma_{\pm} [\text{SO}_4^{2-}] = \\ &= \gamma_{\pm}^3 (2S)^2 (S + C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) = \gamma_{\pm}^3 (4S^3 + 4S^2 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}). \end{aligned}$$

4. Вычислить растворимость сульфата серебра в присутствии сульфата натрия, пренебрегая $4S^3$ как бесконечно малой величиной:

$$S = \sqrt{\frac{L_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}}{4\gamma_{\pm}^3 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}} = \sqrt{\frac{1,24 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,5^3 \cdot 0,1}} = 0,0157 \text{ моль/кг}.$$

Полученное значение растворимости сульфата серебра в присутствии одноименного иона (0,0157 моль/кг) меньше найденное для бинарной системы сульфат серебра – вода (0,0228 моль/кг). В присутствии одноименного иона растворимость малорастворимого соединения должна уменьшаться, что согласуется с полученными расчетными данными.

3.5. Условия образования осадков

Если произведение концентраций ионов, образующих трудно растворимую соль, выше равновесного значения, то есть правая часть в формуле (97) больше левой, то в системе будет происходить образование осадка. При противоположном знаке неравенства осадок будет растворяться.

Пример 26.

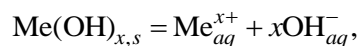
Произойдет ли осаждение малорастворимого AgNO_2 ($L = 1,6 \cdot 10^{-4}$) по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_2 = \text{AgNO}_2 + \text{KNO}_3$ при смешивании равных объемов 0,02 М растворов AgNO_3 и KNO_2 ?

Решение. 1. Для образования осадка AgNO_2 должно выполняться условие $[\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-] \geq L$. Проверим, выполняется ли это условие в нашей задаче.

2. После смешивания равных объемов растворов AgNO_3 и KNO_2 общий объем раствора будет в два раза больше каждого из исходных, и концентрации AgNO_3 и KNO_2 соответственно уменьшатся в два раза, т. е. будут равны 0,01 моль/л. $[\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-] = 0,01 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-4} > L$, следовательно, осадок образуется.

3.6. pH гидратообразования

Значение pH, при котором из данного раствора начинает выпадать осадок гидроксида, называют pH гидратообразования. Для расчета этой характеристики используют равновесие растворимости гидроксида металла:



для которого произведение растворимости

$$L_{\text{Me}(\text{OH})_x} = a_{\text{Me}_{aq}^{x+}} a_{\text{OH}_{aq}^{-}}^x = \gamma_{\pm}^{\text{Me}(\text{OH})_x} [\text{Me}_{aq}^{x+}] a_{\text{OH}_{aq}^{-}}^x,$$

где $[\text{Me}_{aq}^{x+}]$ является аналитической концентрацией катионов металла в растворе и определяется, также как и ионная сила раствора, концентрацией соли металла.

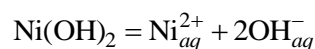
Активность гидроксид ионов рассчитывается по уравнению:

$$a_{\text{OH}_{aq}^{-}} = \sqrt[x]{\frac{L_{\text{Me}(\text{OH})_x}}{\gamma_{\pm}^{\text{Me}(\text{OH})_x} [\text{Me}_{aq}^{x+}]}}.$$

Пример 27.

Вычислить рН гидратообразования для раствора сульфата никеля с концентрацией 0,01 моль/л ($L_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1,2 \cdot 10^{-16}$).

Решение. 1. Составить уравнение растворимости гидроксида никеля



и его произведение растворимости

$$L_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = a_{\text{Ni}_{aq}^{2+}} a_{\text{OH}_{aq}^{-}}^2 = \gamma_{\pm}^{\text{Ni}(\text{OH})_2} [\text{Ni}_{aq}^{2+}] a_{\text{OH}_{aq}^{-}}^2.$$

2. Вычислить ионную силу раствора сульфата никеля

$$\begin{aligned}
 I &= 0,5([\text{Ni}^{2+}]z_{\text{Ni}^{2+}}^2 + [\text{SO}_4^{2-}]z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\
 &= 0,5[C_{\text{NiSO}_4} \cdot 2^2 + C_{\text{NiSO}_4} \cdot (-2^2)] = \\
 &= 0,5(0,01 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4) = 0,04 \text{ моль/кг.}
 \end{aligned}$$

3. Рассчитать средний ионный коэффициент активности гидроксида никеля

$$\begin{aligned}
 \lg \gamma_{\pm}^{\text{Ni(OH)}_2} &= -0,51 | z_{\text{Ni}^{2+}} z_{\text{OH}^-} | \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \\
 &= -0,51 | 2 \cdot (-1) | \frac{\sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = -0,17; \\
 \gamma_{\pm}^{\text{Ni(OH)}_2} &= 10^{\lg \gamma_{\pm}^{\text{Ni(OH)}_2}} = 10^{-0,17} = 0,676.
 \end{aligned}$$

4. Из уравнения произведения растворимости гидроксида никеля выразить активность гидроксид-ионов и рассчитать ее численное значение

$$\begin{aligned}
 a_{\text{OH}_{aq}^-} &= \sqrt{\frac{L_{\text{Ni(OH)}_2}}{\gamma_{\pm}^{\text{Ni(OH)}_2} [\text{Ni}_{aq}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{L_{\text{Ni(OH)}_2}}{\gamma_{\pm}^{\text{Ni(OH)}_2} C_{\text{NiSO}_4}}} = \\
 &= \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-16}}{0,676 \cdot 0,01}} = 0,013 \text{ моль/кг.}
 \end{aligned}$$

5. Найти величину рН гидратообразования никеля (II)

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-} = 14 + \lg 0,013 = 12,1.$$

3.7. Влияние температуры на растворимость осадков

Влияние температуры на величину растворимости соли зависит от теплового эффекта реакции растворения. В большинстве случаев растворение – эндотермический процесс и растворимость с ростом температуры увеличивается. Однако, для ряда солей, например, для фосфатов и фторидов лантаноидов, реакция растворения экзотермическая, и, в соответствии с принципом Ле-Шателье, увеличение температуры будет приводить к снижению растворимости.

Зависимость произведения растворимости от температуры определяется уравнением изобары химической реакции:

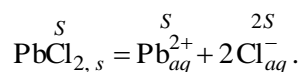
$$\ln L_T = \ln L_{298} + \frac{\Delta_s H_{298}^0}{RT} \cdot \frac{T - 298}{298 \cdot T}, \quad (3.6)$$

$$\Delta_s H_{298}^0 = x\Delta_f H_{298}^0(\text{Me}_{aq}^{y+}) + y\Delta_f H_{298}^0(\text{An}_{aq}^{x-}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{Me}_x\text{An}_{y,s}). \quad (3.7)$$

Пример 28.

Вычислить растворимость хлорида свинца в воде при 25 и 50°C с использованием термодинамических данных.

Решение. 1. Составить уравнение растворимости хлорида свинца (II)



2. Составить таблицу термодинамических данных

КОМПОНЕНТ	Р	2
$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	3	1
	59,82	,18 67,07
$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	3	1
	14,56	4,39 31,29

3. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции растворения соли:

$$\Delta_s G_{298}^0 = 2\Delta_f G_{298}^0(\text{Cl}_{aq}^-) + \Delta_f G_{298}^0(\text{Pb}_{aq}^{2+}) - \Delta_f G_{298}^0(\text{PbCl}_{2,s}) = 2 \cdot (-131,29) + (-24,39) - (-314,56) = 27,59 \text{ кДж/моль.}$$

4. Рассчитать произведение растворимости:

$$\ln L_{298}^{\text{PbCl}_2} = -\frac{\Delta_s G_{298}^0}{RT} = -\frac{27590}{8,31 \cdot 298} = -11,14;$$

$$L_{298}^{\text{PbCl}_2} = e^{\ln L_{298}^{\text{PbCl}_2}} = e^{-11,14} = 1,45 \cdot 10^{-5}.$$

5. Составить уравнение произведения растворимости:

$$L_{\text{PbCl}_2} = a_{\text{Pb}_{aq}^{2+}} a_{\text{Cl}_{aq}^-}^2 = \gamma_{\pm}^2 [\text{Pb}_{aq}^{2+}] \gamma_{\pm} [\text{Cl}_{aq}^-]^2 = \gamma_{\pm}^3 \cdot S \cdot (2S)^2 = \gamma_{\pm}^3 4S^3.$$

6. Полагая коэффициент активности равным единице вычислить ориентировочное значение растворимости хлорида свинца в воде при 25°C

$$S_{\text{PbCl}_2}^0 = \sqrt[3]{\frac{L_{298}^{\text{PbCl}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,45 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,015 \text{ моль/кг.}$$

7. Методом итераций (см. пример 21) уточнить значение растворимости при 25°C: 0,024 моль/кг.

8. Вычислить тепловой эффект реакции растворения

$$\Delta_s H_{298}^{\circ} = 2\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Cl}_{aq}^{-}) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{PbCl}_{2,s}) = \\ = 2 \cdot (-167,07) + (-1,18) - (-359,82) = 24,5 \text{ кДж/моль.}$$

9. По уравнению изобары вычислить произведение растворимости хлорида свинца (II) при 50°C

$$\ln L_{353}^{\text{PbCl}_2} = \ln L_{298}^{\text{PbCl}_2} + \frac{\Delta_s H_{298}^{\circ}}{R} \cdot \frac{298 - 353}{298 \cdot 353} = \\ = -1,14 + \frac{24500}{8,31} \cdot \frac{298 - 353}{298 \cdot 353} = -9,86; \\ L_{353}^{\text{PbCl}_2} = e^{\ln L_{353}^{\text{PbCl}_2}} = e^{-9,86} = 5,2 \cdot 10^{-5}.$$

10. Оценить растворимость хлорида свинца при 50°C

$$S_{\text{PbCl}_2}^0 = \sqrt[3]{\frac{L_{353}^{\text{PbCl}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,2 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,024 \text{ моль/кг.}$$

11. Методом итераций (см. пример 21) уточнить значение растворимости при 25°C: 0,041 моль/кг.

3.8. Влияние гидролиза на растворимость малорастворимых соединений

Большинство малорастворимых солей – сульфиды, карбонаты, фосфаты и т.д. тяжелых металлов – состоят из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот, которые в растворе активно гидролизуются.

Гидролиз может приводить к увеличению растворимости соли за счет образования кислых солей, растворимость которых во много раз выше, чем у основных или у средних солей. К примеру, карбонат кальция относится к нерастворимым соединениям, в то время как гидрокарбонат кальция прекрасно растворим и является одной из причин жесткости воды.

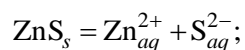
Влияние гидролиза на растворимость учитывается при составлении системы сопряженных равновесий, т.е. реакций, в которых в растворе одновременно участвуют одни и те же ионы. Такие параллельно протекающие процессы, благодаря общим их участникам, взаимно связаны. Расчеты сопряженных равновесий проводят путем решения системы уравнений растворения соли, гидролиза составляющих её ионов, диссоциации воды, баланса масс и баланса зарядов.

Решение системы сопряженных уравнений выполняется при помощи специальных математических программ, например, Matlab или Matcad. В этом случае можно легко провести математическое моделирование изменения состава системы в зависимости от внешних условий: температуры, pH, присутствия одноименного иона и т.д. В ряде сравнительно простых случаев решение системы уравнений можно выполнить аналитически или графическим методом.

Пример 29.

Вычислить растворимость сульфида цинка в воде при 25°C с учетом гидролиза; $L_{\text{ZnS}} = 1,9 \cdot 10^{-22}$; $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{S}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$;
 $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{S}} = 3,63 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{H}}^{\text{ZnOH}^+} = 3,98 \cdot 10^{-5}$.

Решение. 1. Составить уравнения растворимости сульфида цинка и его произведения растворимости



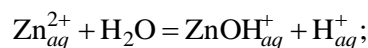
$$(1) L_{\text{ZnS}} = a_{\text{Zn}_{aq}^{2+}} a_{\text{S}_{aq}^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Zn}_{aq}^{2+}] [\text{S}_{aq}^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 S^2.$$

2. Оценить растворимость сульфида цинка в воде

$$S_{\text{ZnS}}^0 = \sqrt{L} = \sqrt{1,9 \cdot 10^{-22}} = 1,38 \cdot 10^{-11} \text{ моль/кг.}$$

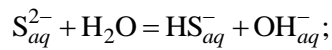
При столь низком значении растворимости ($< 10^{-7}$ моль/кг) можно внести следующие допущения – коэффициент активности = 1 и pH = 7 – позволяющие значительно упростить процедуру решения.

3. Составить уравнения гидролиза катиона (по первой ступени) и аниона (по двум ступеням) и соответствующие константы гидролиза



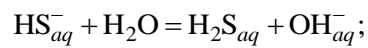
$$(2) K_{h_1} = \frac{[\text{ZnOH}_{aq}^+][\text{H}_{aq}^+]}{[\text{Zn}_{aq}^{2+}]};$$

$$K_{h_1} = \frac{K_W}{K_H^{ZnOH^+}} = \frac{10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-5}} = 2,51 \cdot 10^{-10}.$$



$$(3) K_{h_2} = \frac{[HS_{aq}^-][OH_{aq}^-]}{[S_{aq}^{2-}]};$$

$$K_{h_2} = \frac{K_W}{K_{d_2}^{H_2S}} = \frac{10^{-14}}{3,63 \cdot 10^{-12}} = 2,75 \cdot 10^{-3}.$$



$$(4) K_{h_3} = \frac{[H_2S_{aq}][OH_{aq}^-]}{[HS_{aq}^-]};$$

$$K_{h_3} = \frac{K_W}{K_{d_1}^{H_2S}} = \frac{10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-7}} = 9,09 \cdot 10^{-8}.$$

4. Неизвестных величин 5: $[Zn_{aq}^{2+}]$, $[ZnOH_{aq}^+]$, $[S_{aq}^{2-}]$, $[HS_{aq}^-]$, $[H_2S_{aq}]$ и систему уравнений (1) – (4) следует дополнить уравнением баланса масс либо уравнением баланса зарядов

$$(5) S = [Zn]_{\Sigma} = [S]_{\Sigma} = [Zn_{aq}^{2+}] + [ZnOH_{aq}^+] = \\ = [S_{aq}^{2-}] + [HS_{aq}^-] + [H_2S_{aq}]$$

уравнение баланса масс.

5. Из уравнения (1) выразить концентрацию катионов цинка

$$(6) [\text{Zn}_{aq}^{2+}] = \frac{L_{\text{ZnS}}}{[\text{S}_{aq}^{2-}]}$$

6. Из уравнения (2) выразить концентрацию гидроксокомплексов цинка

$$(7) [\text{ZnOH}_{aq}^{+}] = \frac{K_{h_1}}{[\text{H}_{aq}^{+}]} [\text{Zn}_{aq}^{2+}]$$

или, с учетом уравнения (6)

$$(8) [\text{ZnOH}_{aq}^{+}] = \frac{K_{h_1} L_{\text{ZnS}}}{[\text{H}_{aq}^{+}]} \cdot \frac{1}{[\text{S}_{aq}^{2-}]}$$

7. Из уравнения (3) выразить концентрацию гидросульфидионов

$$(9) [\text{HS}_{aq}^{-}] = \frac{K_{h_2}}{[\text{OH}_{aq}^{-}]} [\text{S}_{aq}^{2-}]$$

8. Из уравнения (4) выразить концентрацию молекул сероводородной кислоты

$$(10) [\text{H}_2\text{S}_{aq}] = \frac{K_{h_3}}{[\text{OH}_{aq}^{-}]} [\text{HS}_{aq}^{-}]$$

или, с учетом уравнения (9),

$$(11) [\text{H}_2\text{S}_{aq}] = \frac{K_{h_2} K_{h_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2} [\text{S}_{aq}^{2-}].$$

9. Уравнения (6), (8), (9) и (11) подставить в уравнения баланса масс

$$(12) \frac{L_{\text{ZnS}}}{[\text{S}_{aq}^{2-}]} + \frac{K_{h_1} L_{\text{ZnS}}}{[\text{H}_{aq}^+]} \cdot \frac{1}{[\text{S}_{aq}^{2-}]} =$$

$$= [\text{S}_{aq}^{2-}] + \frac{K_{h_2}}{[\text{OH}_{aq}^-]} [\text{S}_{aq}^{2-}] + \frac{K_{h_2} K_{h_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2} [\text{S}_{aq}^{2-}].$$

10. Уравнение (12) домножить на $[\text{S}_{aq}^{2-}]$

$$(13) L_{\text{ZnS}} + \frac{K_{h_1} L_{\text{ZnS}}}{[\text{H}_{aq}^+]} = [\text{S}_{aq}^{2-}]^2 \left(1 + \frac{K_{h_2}}{[\text{OH}_{aq}^-]} + \frac{K_{h_2} K_{h_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2} \right)$$

и выразить концентрацию сульфид-иона его численное значение

$$(14) [\text{S}_{aq}^{2-}] = \sqrt{\frac{L_{\text{ZnS}} + \frac{K_{h_1} L_{\text{ZnS}}}{[\text{H}_{aq}^+]}}{1 + \frac{K_{h_2}}{[\text{OH}_{aq}^-]} + \frac{K_{h_2} K_{h_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-22} + \frac{2,51 \cdot 10^{-10} \cdot 1,9 \cdot 10^{-22}}{10^{-7}}}{1 + \frac{2,75 \cdot 10^{-3}}{10^{-7}} + \frac{2,75 \cdot 10^{-3} \cdot 9,09 \cdot 10^{-8}}{(10^{-7})^2}}} =$$

$$= 6,02 \cdot 10^{-14} \text{ моль/кг.}$$

11. По уравнению (9) вычислить концентрацию гидросульфид-иона

$$[\text{HS}_{aq}^-] = \frac{2,75 \cdot 10^{-3}}{10^{-7}} \cdot 6,02 \cdot 10^{-14} = 1,6565 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.}$$

12. По уравнению (10) вычислить концентрацию молекул сероводородной кислоты

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{9,09 \cdot 10^{-8}}{10^{-7}} \cdot 1,6565 \cdot 10^{-9} = 1,5958 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.}$$

13. Вычислить общую концентрацию сульфид-иона

$$\begin{aligned} [\text{S}]_{\Sigma} &= [\text{S}_{aq}^{2-}] + [\text{HS}_{aq}^-] + [\text{H}_2\text{S}_{aq}] = \\ &= 6,02 \cdot 10^{-14} + 1,656 \cdot 10^{-9} + 1,506 \cdot 10^{-9} = 3,162 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.} \end{aligned}$$

14. По уравнению (6) вычислить концентрацию катионов цинка

$$[\text{Zn}_{aq}^{2+}] = \frac{1,9 \cdot 10^{-22}}{6,02 \cdot 10^{-14}} = 3,154 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.}$$

15. По уравнению (7) вычислить концентрацию гидроксокомплексов цинка

$$[\text{ZnOH}_{aq}^+] = \frac{2,51 \cdot 10^{-10}}{10^{-7}} \cdot 3,154 \cdot 10^{-9} = 7,9 \cdot 10^{-12} \text{ моль/кг.}$$

16. Вычислить общее содержание цинка

$$\begin{aligned}
 [\text{Zn}]_{\Sigma} &= [\text{Zn}_{aq}^{2+}] + [\text{ZnOH}_{aq}^{+}] = \\
 &= 3,154 \cdot 10^{-9} + 7,9 \cdot 10^{-12} = 3,162 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг}.
 \end{aligned}$$

$$17. S = [\text{Zn}]_{\Sigma} = [\text{S}]_{\Sigma} = 3,162 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг}.$$

Пример 30.

Рассчитать зависимость растворимости сульфида цинка от концентрации сульфида натрия в растворе

Решение. 1. Ионная сила раствора и его pH полностью определяются концентрацией сульфида натрия.

2. При составлении уравнения баланса масс следует учесть, что концентрация серы в растворе складывается из величины растворимости и концентрации сульфида натрия:

$$\begin{aligned}
 S &= [\text{Zn}]_{\Sigma} = [\text{S}]_{\Sigma}^{\text{ZnS}}; \\
 [\text{S}]_{\Sigma}^{\text{ZnS}} &= [\text{S}]_{\Sigma} - [\text{S}]_{\Sigma}^{\text{Na}_2\text{S}} = [\text{S}_{aq}^{2-}] + [\text{HS}_{aq}^{-}] + [\text{H}_2\text{S}_{aq}] - C_{\text{Na}_2\text{S}}; \\
 [\text{Zn}]_{\Sigma} &= [\text{Zn}_{aq}^{2+}] + [\text{ZnOH}_{aq}^{+}].
 \end{aligned}$$

3. Система уравнений для расчета равновесного состава и растворимости сульфида цинка:

$$(1) L'_{\text{ZnS}} = \frac{L_{\text{ZnS}}}{\gamma_{\pm}^2} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Zn}_{aq}^{2+}] [\text{S}_{aq}^{2-}];$$

$$(2) K'_{h_1} = \frac{K_{h_1}}{\Pi \gamma_1} = \frac{[\text{ZnOH}_{aq}^{+}] [\text{H}_{aq}^{+}]}{[\text{Zn}_{aq}^{2+}]};$$

$$(3) K'_{h_2} = \frac{K_{h_2}}{\Pi_{\gamma_2}} = \frac{[\text{HS}_{aq}^-][\text{OH}_{aq}^-]}{[\text{S}_{aq}^{2-}]};$$

$$(4) K_{h_3} = \frac{[\text{H}_2\text{S}_{aq}][\text{OH}_{aq}^-]}{[\text{HS}_{aq}^-]} (\Pi_{\gamma_3} = 1);$$

$$(5) [\text{Zn}_{aq}^{2+}] + [\text{ZnOH}_{aq}^+] = [\text{S}_{aq}^{2-}] + [\text{HS}_{aq}^-] + [\text{H}_2\text{S}_{aq}] - C_{\text{Na}_2\text{S}}$$

$$(6) I = 0,5([\text{Na}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{S}^{2-}]z_{\text{S}^{2-}}^2) = 0,5[2C_{\text{Na}_2\text{S}} + C_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot 4] = 3C_{\text{Na}_2\text{S}}$$

$$(7) [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{h_2} C_{\text{Na}_2\text{S}}}{\Pi_{\gamma_2}}}$$

$$(8) \Pi_{\gamma_1} = \Pi_{\gamma_2} = \frac{\gamma_{\text{I}}^2}{\gamma_{\text{II}}} = \gamma_{\text{I}}^{-2},$$

где γ_{I} и γ_{II} м – коэффициенты активности одно- и двухзарядного иона;

$$(9) \gamma_{\text{I}} = 10^{-0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I \right)};$$

$$(10) \gamma_{\pm} = 10^{-0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I \right)} = \gamma_{\text{I}}^4$$

$$(11) K_W = \frac{K_W}{\gamma_{\text{I}}^2} [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

4. Систему уравнений можно решить численными методами или привести к форме квадратного уравнения:

$$\left(1 + \frac{K'_{h_2}}{[\text{OH}^-]_{aq}} + \frac{K'_{h_2} K'_{h_3}}{[\text{OH}^-]_{aq}^2}\right) [\text{S}^{2-}]^2 - C_{\text{Na}_2\text{S}}[\text{S}^{2-}] - \left(L'_{\text{ZnS}} + \frac{K'_{h_2} L'_{\text{ZnS}}}{K'_W} [\text{OH}^-]\right) = 0$$

и решить обычными методами.

5. Результат решения можно представить в виде таблицы

$[\text{Na}_2\text{S}] \cdot 10^{-4}$	$[\text{S}^{2-}] \cdot 10^{-5}$	$[\text{HS}^-] \cdot 10^{-4}$	$[\text{H}_2\text{S}] \cdot 10^{-8}$	$S \cdot 10^{-17}$
1	1,6	0,84	1,48	17,68
2	4,3	1,57	1,97	9,41
4	11,4	2,86	2,58	5,18
8	29,0	5,10	3,30	2,97
10	39,1	6,09	3,55	2,51

$[\text{Na}_2\text{S}] \cdot 10^{-4}$	$[\text{Zn}^{2+}] \cdot 10^{17}$	$[\text{ZnOH}^+] \cdot 10^{17}$	$S \cdot 10^{-17}$
1	1,37	16,31	17,68
2	0,55	8,86	9,41
4	0,23	4,95	5,18
8	0,10	2,87	2,97
10	0,08	2,43	2,51

или графика

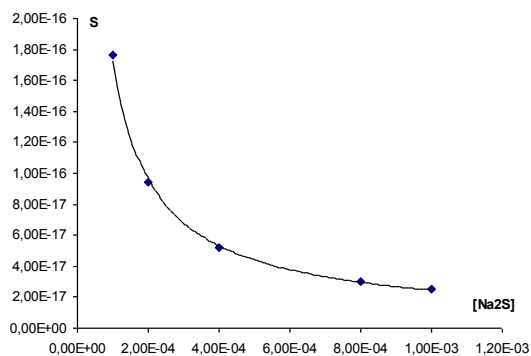
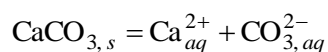


Рис. 1. Зависимость растворимости сульфида цинка от концентрации сульфида натрия.

Пример 32

Вычислить растворимость карбоната кальция в воде с учетом гидролиза аниона при 25°C; $L_{CaCO_3} = 3,7 \cdot 10^{-9}$, $K_{d_1}^{H_2CO_3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_{d_2}^{H_2CO_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$.

Решение. 1. Составить уравнение растворимости карбоната кальция



и записать для него уравнение произведения растворимости

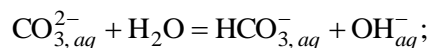
$$(1) L_{CaCO_3} = a_{Ca_{aq}^{2+}} a_{CO_{3, aq}^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [Ca_{aq}^{2+}] [CO_{3, aq}^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 S^2.$$

2. Оценить растворимость карбоната кальция, принимая $\gamma_{\pm} = 1$

$$S_{CaCO_3}^0 = \sqrt{L_{CaCO_3}} = \sqrt{3,7 \cdot 10^{-9}} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

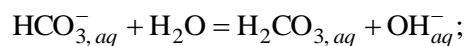
$S_{\text{CaCO}_3}^0 \ll 10^{-3}$ моль/кг, что позволяет принять $\gamma_{\pm} = 1$; с другой стороны $S_{\text{CaCO}_3}^0 > 10^{-7}$, следовательно, pH раствора нельзя принять равным 7. Учитывая, что гидролиз идет по аниону, pH раствора карбоната кальция должен быть больше 7. Диссоциацией воды при «ручном» варианте расчета можно пренебречь.

3. Составить ионные уравнения гидролиза и соответствующие константы равновесия



$$(2) K_{h_1} = \frac{[\text{HCO}_{3, aq}^{-}][\text{OH}_{aq}^{-}]}{[\text{CO}_{3, aq}^{2-}]};$$

$$K_{h_1} = \frac{K_W}{K_{d_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4,69 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4}.$$



$$(3) K_{h_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}][\text{OH}_{aq}^{-}]}{[\text{HCO}_{3, aq}^{-}]};$$

$$K_{h_2} = \frac{K_W}{K_{d_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4,45 \cdot 10^{-7}} = 2,25 \cdot 10^{-8}.$$

4. Дополнить систему уравнений (1) – (3) уравнениями баланса масс

$$(4) S_{\text{CaCO}_3} = [\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}_{aq}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\Sigma} = \\ = [\text{CO}_{3,aq}^{2-}] + [\text{HCO}_{3,aq}^-] + [\text{H}_2\text{CO}_{3,aq}]$$

и баланса зарядов

$$(5) 2[\text{Ca}_{aq}^{2+}] = 2[\text{CO}_{3,aq}^{2-}] + [\text{HCO}_{3,aq}^-] + [\text{OH}_{aq}^-].$$

5. Из уравнения (1) выразить концентрацию катионов кальция

$$(6) [\text{Ca}_{aq}^{2+}] = \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{[\text{CO}_{3,aq}^{2-}]}.$$

6. Из уравнения (2) выразить концентрацию гидрокарбонат-ионов

$$(7) [\text{HCO}_{3,aq}^-] = \frac{K_{h1}}{[\text{OH}_{aq}^-]} [\text{CO}_{3,aq}^{2-}].$$

7. Из уравнения (3) выразить концентрацию молекул угольной кислоты

$$(8) [\text{H}_2\text{CO}_{3,aq}] = \frac{K_{h2}}{[\text{OH}_{aq}^-]} [\text{HCO}_{3,aq}^-]$$

или, с учетом (7)

$$(9) [\text{H}_2\text{CO}_{3,aq}] = \frac{K_{h1} K_{h2}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2} [\text{CO}_{3,aq}^{2-}].$$

8. Уравнения (6), (7) и (9) подставить в уравнение баланса масс (4)

$$(10) \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{[\text{CO}_{3,aq}^{2-}]} = [\text{CO}_{3,aq}^{2-}] + \frac{K_{h_1}}{[\text{OH}_{aq}^-]} [\text{CO}_{3,aq}^{2-}] + \frac{K_{h_1} K_{h_2}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2} [\text{CO}_{3,aq}^{2-}]$$

и выразить из него концентрацию карбонат-иона

$$(11) [\text{CO}_{3,aq}^{2-}] = \sqrt{\frac{L_{\text{CaCO}_3}}{1 + \frac{K_{h_1}}{[\text{OH}_{aq}^-]} + \frac{K_{h_1} K_{h_2}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2}}}$$

9. Уравнения (6), (7) и (9) подставить в уравнение баланса зарядов (5)

$$(12) 2 \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{[\text{CO}_{3,aq}^{2-}]} = 2[\text{CO}_{3,aq}^{2-}] + \frac{K_{h_1}}{[\text{OH}_{aq}^-]} [\text{CO}_{3,aq}^{2-}] + [\text{OH}_{aq}^-],$$

привести уравнение (12) к виду квадратного уравнения относительно $[\text{CO}_{3,aq}^{2-}]$

$$(13) \left(2 + \frac{K_{h_1}}{[\text{OH}_{aq}^-]} \right) [\text{CO}_{3,aq}^{2-}]^2 + [\text{OH}_{aq}^-] [\text{CO}_{3,aq}^{2-}] - 2L_{\text{CaCO}_3} = 0;$$

$$(14) D = [\text{OH}_{aq}^-]^2 + 4 \left(2 + \frac{K_{h_1}}{[\text{OH}_{aq}^-]} \right) 2L_{\text{CaCO}_3} =$$

$$= [\text{OH}_{aq}^-]^2 + 16L_{\text{CaCO}_3} + \frac{8K_{h_1} L_{\text{CaCO}_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]}$$

и выразить из него концентрацию карбонат-иона

$$(15) [\text{CO}_{3,aq}^{2-}] = \frac{\sqrt{[\text{OH}_{aq}^-]^2 + 16L_{\text{CaCO}_3} + \frac{8K_{h_1}L_{\text{CaCO}_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]} - [\text{OH}_{aq}^-]}}{4 + \frac{2K_{h_1}}{[\text{OH}_{aq}^-]}}$$

Систему уравнений (11) и (15) рекомендуется решать графическим методом.

10. Оценить рН раствора карбоната кальция

$$\begin{aligned} [\text{OH}_{aq}^-] &= \sqrt{K_{h_1}[\text{CaCO}_3]} = \sqrt{K_{h_1}S_{\text{CaCO}_3}^0} = \\ &= \sqrt{2,13 \cdot 10^{-4} \cdot 6,8 \cdot 10^{-5}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}; \\ \text{pH}^0 &= 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}_{aq}^-] = 14 + \lg(1,2 \cdot 10^{-4}) = 10,1. \end{aligned}$$

11. Выбрать диапазон рН, например, $\text{pH}^0 \pm 0,2$ и шаг расчета, например, 0,2 рН.

12. По уравнениям (11) и (15) вычислить значения $[\text{CO}_{3,aq}^{2-}]$ и занести в таблицу

рН	$[\text{OH}^-] \cdot 10^5$	$[\text{CO}_{3,aq}^{2-}] \cdot 10^5$ по уравнению (11)	$[\text{CO}_{3,aq}^{2-}] \cdot 10^5$ по уравнению (15)
9,4	2,51	1,97	2,14
9,6	3,98	2,41	2,54
9,8	6,31	2,91	2,91

10	10	3,44	3,17
10, 2	15,8	3,97	3,19

13. Построить график зависимостей $[\text{CO}_{3, aq}^{2-}] = f[\text{OH}_{aq}^-]$, вычисленных по уравнениям (11) и (15)

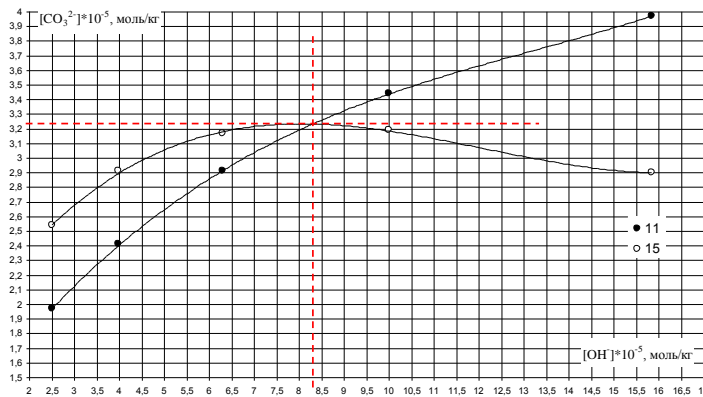


Рис. 2. Зависимости концентрации карбонат-иона от концентрации гидроксо-групп в растворе.

Точка пересечения зависимостей является решением системы уравнений, т.е. значениями $[\text{CO}_{3, aq}^{2-}] = 3,23 \cdot 10^{-5}$ моль/кг и $[\text{OH}_{aq}^-] = 8,3 \cdot 10^{-5}$ моль/кг.

14. По уравнению (6) вычислить концентрацию ионов кальция

$$[\text{Ca}_{aq}^{2+}] = \frac{3,7 \cdot 10^{-9}}{3,23 \cdot 10^{-5}} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг.}$$

15. По уравнению (7) вычислить концентрацию гидрокарбонат-ионов

$$[\text{HCO}_{3, aq}^{-}] = \frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{8,3 \cdot 10^{-5}} \cdot 3,23 \cdot 10^{-5} = 8,289 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

16. По уравнению (8) вычислить концентрацию молекул угольной кислоты

$$[\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}] = \frac{2,25 \cdot 10^{-8}}{8,3 \cdot 10^{-5}} \cdot 8,289 \cdot 10^{-5} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/кг.}$$

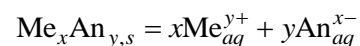
17. Вычислить общее содержание карбонатных форм в растворе

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}]_{\Sigma} &= [\text{CO}_{3, aq}^{2-}] + [\text{HCO}_{3, aq}^{-}] + [\text{H}_2\text{CO}_{3, aq}] = \\ &= 3,23 \cdot 10^{-5} + 8,289 \cdot 10^{-5} + 2,2 \cdot 10^{-8} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг.} \end{aligned}$$

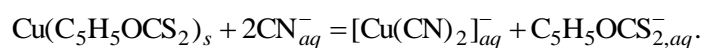
$$18. S_{\text{CaCO}_3} = [\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}_{aq}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\Sigma} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг.}$$

3.9. Влияние комплексообразования на растворимость

В результате связывания продукта растворения соли – катионов металла – в растворимые комплексы, равновесие



согласно принципу Ле-Шателье смещается вправо, и растворимость соли многократно возрастает. Комплексообразование в растворе всегда значительно повышает растворимость соединений, что часто используют в практике. Например, выщелачивание никеля из руд проводят аммиачными растворами. Образование амминокомплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ повышает степень извлечения никеля в раствор. Подавление флотации сульфидов переходных металлов цианидами основано на растворении поверхностной пленки ксантогенатного мыла в присутствии комплексообразующего лиганда. Например, подавление халькозина протекает при добавлении нескольких граммов цианида натрия на тонну руды вследствие растворения гидрофобной пленки ксантогената меди по реакции:



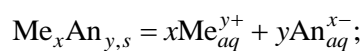
Катионы свинца цианистых комплексов не образуют, поэтому галенит PbS отделяется от сульфидов меди флотацией с ксантогенатом в качестве коллектора.

Повышение растворимости за счет комплексообразования в растворе широко используют в аналитической химии, например, растворение AgCl в растворе аммиака в кислотно-основной схеме качественного анализа. В присутствии комплексообразующих лигандов возможен переход в сточные воды предприятия катионов тяжелых металлов, содержащихся в осадках очистных сооружений.

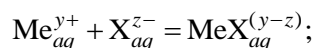
Процесс образования комплексных соединений, также как и процесс диссоциации, имеет ступенчатый характер. Константы устойчивости комплексных соединений (K_y) приводятся в справочной литературе или могут быть вычислены через изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования либо через константы нестойкости (K_n) комплексных соединений:

$$K_n = \frac{1}{K_y}.$$

Количественный расчет растворимости основан на решении системы уравнений, состоящей из произведения растворимости соли, констант равновесия реакций комплексообразования – констант устойчивости комплексов и уравнения баланса масс:

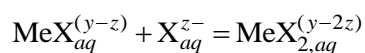


$$(1) L = \gamma_{\pm}^{x+y} [\text{Me}_{aq}^{y+}]^x [\text{An}_{aq}^{x-}]^y.$$



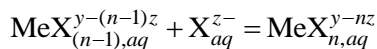
$$(2) K_1 = \frac{a_{\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}}}{a_{\text{Me}_{aq}^{y+}} a_{\text{X}_{aq}^{z-}}} = \frac{[\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}]}{[\text{Me}_{aq}^{y+}] [\text{X}_{aq}^{z-}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}}}{\gamma_{\text{Me}_{aq}^{y+}} \gamma_{\text{X}_{aq}^{z-}}} =$$

$$= \frac{[\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}]}{[\text{Me}_{aq}^{y+}] [\text{X}_{aq}^{z-}]} \cdot \Pi \gamma_1.$$



$$(3) K_2 = \frac{[\text{MeX}_{2,aq}^{(y-2z)}]}{[\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}][\text{X}_{aq}^{z-}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{MeX}_{aq}^{(y-2z)}}}{\gamma_{\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}} \gamma_{\text{X}_{aq}^{z-}}} = \frac{[\text{MeX}_{2,aq}^{(y-2z)}]}{[\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}][\text{X}_{aq}^{z-}]} \cdot \Pi_{\gamma_2}.$$

.....



$$(n) K_2 = \frac{[\text{MeX}_{n,aq}^{(y-nz)}]}{[\text{MeX}_{(n-1),aq}^{(y-(n-1)z)}][\text{X}_{aq}^{z-}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{MeX}_{n,aq}^{(y-nz)}}}{\gamma_{\text{MeX}_{(n-1),aq}^{(y-(n-1)z)}} \gamma_{\text{X}_{aq}^{z-}}} =$$

$$= \frac{[\text{MeX}_{n,aq}^{(y-nz)}]}{[\text{MeX}_{(n-1),aq}^{(y-(n-1)z)}][\text{X}_{aq}^{z-}]} \cdot \Pi_{\gamma_3}.$$

Уравнение баланса масс:

$$S_{\text{Me}_x \text{An}_y} = \frac{[\text{An}^{x-}]}{y} = \frac{[\text{Me}^{y+}]}{x} =$$

$$= \frac{1}{y} ([\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}] + [\text{MeX}_{2,aq}^{(y-2z)}] + \dots + [\text{MeX}_{n,aq}^{(y-nz)}]).$$

Из уравнений (2) – (n) можно выразить концентрацию каждой из комплексных форм существования металла через концентрацию $[\text{Me}_{aq}^{y+}]$:

$$[\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}] = \frac{K_1}{\Pi_{\gamma_1}} [\text{Me}_{aq}^{y+}] [\text{X}_{aq}^{z-}];$$

$$[\text{MeX}_{2,aq}^{(y-2z)}] = \frac{K_2}{\Pi_{\gamma_2}} [\text{MeX}_{aq}^{(y-z)}] [\text{X}_{aq}^{z-}] = \frac{K_1 K_2}{\Pi_{\gamma_1} \Pi_{\gamma_2}} [\text{Me}_{aq}^{y+}] [\text{X}_{aq}^{z-}]^2;$$

.....

$$[\text{MeX}_{n,aq}^{(y-nz)}] = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{\Pi_{\gamma_1} \Pi_{\gamma_2} \dots \Pi_{\gamma_n}} [\text{Me}_{aq}^{y+}] [\text{X}_{aq}^{z-}]^n$$

и подставить в уравнение баланса масс:

$$S_{\text{Me}_x \text{An}_y} = \frac{[\text{Me}_{aq}^{y+}]}{y} \left(1 + \frac{K_1}{\Pi_{\gamma_1}} [\text{X}_{aq}^{z-}] + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{\Pi_{\gamma_1} \Pi_{\gamma_2} \dots \Pi_{\gamma_n}} [\text{X}_{aq}^{z-}]^n \right) =$$

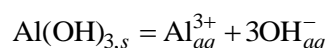
$$= \frac{[\text{Me}_{aq}^{y+}]}{y} \left[1 + \sum_i^n \left([\text{X}_{aq}^{z-}]^i \frac{K_1 K_2 \dots K_i}{\Pi_{\gamma_1} \Pi_{\gamma_2} \dots \Pi_{\gamma_i}} \right) \right].$$

Если лиганд не входит в состав труднорастворимой соли, то рост растворимости имеет место и в области малых концентраций лиганда. Однако, если лиганд является одноименным с труднорастворимой солью анионом, то при малых концентрациях лиганда растворимость соли понижается за счет первого множителя в формуле, а затем уже начинает расти за счет слагаемых в фигурных скобках. Таким образом, зависимость растворимости соли от концентрации одноименного с ней лиганда проходит через минимум. Это характерно для систем $\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2 - \text{KOH}$ и др.

Пример 33.

Определить влияние pH раствора на растворимость гидроксида алюминия.

Решение. 1. Составить уравнение растворения гидроксида алюминия



и его произведение растворимости

$$(1) L_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \gamma_{\pm}^4 [\text{Al}_{\text{aq}}^{3+}] [\text{OH}_{\text{aq}}^-]^3 = \gamma_{\pm}^4 S \cdot (3S)^3 = \gamma_{\pm}^4 \cdot 27S^4.$$

2. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции растворения гидроксида алюминия:

$$\begin{aligned} \Delta_s G_{298}^0 &= \Delta_f G_{298}^0 (\text{Al}_{\text{aq}}^{3+}) + 3\Delta_f G_{298}^0 (\text{OH}_{\text{aq}}^-) - \Delta_f G_{298}^0 (\text{Al}(\text{OH})_{3,s}) = \\ &= -489,8 + 3 \cdot (-157,35) - (-1149,97) = 188,12 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

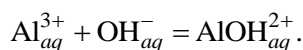
$$\ln L_{\text{Al}(\text{OH})_3} = -\frac{\Delta_s G_{298}^0}{RT} = -\frac{188120}{8,31 \cdot 298} = -75,96;$$

$$L_{\text{Al}(\text{OH})_3} = e^{\ln L_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = e^{-75,96} = 1,02 \cdot 10^{-33}.$$

3. Оценить растворимость гидроксида алюминия в воде:

$$S_{\text{Al}(\text{OH})_3}^0 = \sqrt[4]{\frac{L}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,02 \cdot 10^{-33}}{27}} = 2,48 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг}.$$

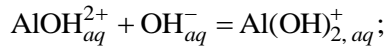
4. Составить уравнения образования гидроксокомплексов алюминия, вычислить для них значения изменений энергии Гиббса и константы равновесия, записать уравнения констант равновесия



$$\begin{aligned} \Delta_1 G_{298}^0 &= \Delta_f G_{298}^0 (\text{AlOH}_{\text{aq}}^{2+}) - [\Delta_f G_{298}^0 (\text{OH}_{\text{aq}}^-) + \Delta_f G_{298}^0 (\text{Al}_{\text{aq}}^{3+})] = \\ &= -698,52 - [(-157,35) + (-489,80)] = -51,37 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta_1 G_{298}^0}{RT} = \frac{51370}{8,31 \cdot 298} = 20,74; \quad K_1 = e^{20,74} = 1,02 \cdot 10^9.$$

$$(2) K_1 = \frac{[\text{AlOH}_{aq}^{2+}]}{[\text{Al}_{aq}^{3+}][\text{OH}_{aq}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{AlOH}_{aq}^{2+}}}{\gamma_{\text{Al}_{aq}^{3+}}\gamma_{\text{OH}_{aq}^-}} = \frac{[\text{AlOH}_{aq}^{2+}]}{[\text{Al}_{aq}^{3+}][\text{OH}_{aq}^-]} \Pi_{\gamma_1}.$$



$$\Delta_2 G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{Al}(\text{OH})_{2, aq}^+) - \Delta_f G_{298}^0(\text{OH}_{aq}^-) - \Delta_f G_{298}^0(\text{AlOH}_{aq}^{2+}) =$$

$$= -915,42 - [(-157,35) + (-698,52)] = -59,55 \text{ кДж/моль};$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta_2 G_{298}^0}{RT} = \frac{59550}{8,31 \cdot 298} = 24,05; K_2 = e^{24,05} = 2,8 \cdot 10^{10}.$$

$$(3) K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_{2, aq}^+]}{[\text{AlOH}_{aq}^{2+}][\text{OH}_{aq}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_{2, aq}^+}}{\gamma_{\text{AlOH}_{aq}^{2+}}\gamma_{\text{OH}_{aq}^-}} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_{2, aq}^+]}{[\text{AlOH}_{aq}^{2+}][\text{OH}_{aq}^-]} \Pi_{\gamma_2}.$$



$$\Delta_3 G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{Al}(\text{OH})_{3, aq}^0) - \Delta_f G_{298}^0(\text{OH}_{aq}^-) - \Delta_f G_{298}^0(\text{Al}(\text{OH})_{2, aq}^+) =$$

$$= -1114,62 - [(-157,35) + (-915,42)] = -41,85 \text{ кДж/моль};$$

$$\ln K_3 = -\frac{\Delta_3 G_{298}^0}{RT} = \frac{41850}{8,31 \cdot 298} = 16,9; K_3 = e^{16,9} = 2,18 \cdot 10^7.$$

$$(4) K_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_{3, aq}^0]}{[\text{Al}(\text{OH})_{2, aq}^+][\text{OH}_{aq}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_{3, aq}^0}}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_{2, aq}^+}\gamma_{\text{OH}_{aq}^-}} =$$

$$= \frac{[\text{Al}(\text{OH})_{3, aq}^0]}{[\text{Al}(\text{OH})_{2, aq}^+][\text{OH}_{aq}^-]} \Pi_{\gamma_3}.$$



$$\Delta_4 G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0 (\text{Al}(\text{OH})_{4,aq}^-) - \Delta_f G_{298}^0 (\text{OH}_{aq}^-) - \Delta_f G_{298}^0 (\text{Al}(\text{OH})_{3,aq}^0) =$$

$$= -1306,62 - [(-157,35) + (-1114,62)] = -34,65 \text{ кДж/моль};$$

$$\ln K_4 = -\frac{\Delta_4 G_{298}^0}{RT} = \frac{34650}{8,31 \cdot 298} = 14,0; \quad K_4 = e^{14} = 1,2 \cdot 10^6.$$

$$(5) K_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_{4,aq}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_{3,aq}^0][\text{OH}_{aq}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_{4,aq}^-}}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_{3,aq}^0} \gamma_{\text{OH}_{aq}^-}} =$$

$$= \frac{[\text{Al}(\text{OH})_{4,aq}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_{3,aq}^0][\text{OH}_{aq}^-]} \Pi_{\gamma_4}.$$

5. Составить уравнение баланса масс

$$S = [\text{Al}_{aq}^{3+}]_{\Sigma} = \frac{[\text{OH}_{aq}^-]_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{3}.$$

$$[\text{Al}_{aq}^{3+}]_{\Sigma} = [\text{Al}_{aq}^{3+}] + [\text{AlOH}_{aq}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_{2,aq}^+] + [\text{Al}(\text{OH})_{3,aq}^0] + [\text{Al}(\text{OH})_{4,aq}^-]$$

$$[\text{OH}_{aq}^-]_{\text{Al}(\text{OH})_3} = [\text{OH}_{aq}^-] - 10^{-\text{pOH}}$$

6. Из уравнения (1) концентрацию катиона алюминия:

$$(7) [\text{Al}_{aq}^{3+}] = \frac{L_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{\gamma_{\pm}^4} \cdot \frac{1}{[\text{OH}_{aq}^-]^3} = \frac{L'_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]^3}.$$

7. Из уравнения (2) выразить концентрацию моногидроксо-комплекса алюминия:

$$(8) [\text{AlOH}_{aq}^{2+}] = \frac{K_1}{\Pi_{\gamma_1}} [\text{Al}_{aq}^{3+}] [\text{OH}_{aq}^-] = K'_1 [\text{Al}_{aq}^{3+}] [\text{OH}_{aq}^-] =$$

$$= \frac{K'_1 L'_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2}.$$

8. Из уравнения (3) выразить концентрацию дигидроксокомплекса алюминия:

$$(9) [\text{Al}(\text{OH})_{2,aq}^+] = \frac{K_2}{\Pi_{\gamma_2}} [\text{AlOH}_{aq}^{2+}] [\text{OH}_{aq}^-] = \frac{K'_2 K'_1 L'_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]}.$$

9. Из уравнения (4) выразить концентрацию гидроксида алюминия:

$$(10) [\text{Al}(\text{OH})_{3,aq}^0] = \frac{K_3}{\Pi_{\gamma_3}} [\text{Al}(\text{OH})_{2,aq}^+] [\text{OH}_{aq}^-] = K'_3 K'_2 K'_1 L'_{\text{Al}(\text{OH})_3}.$$

10. Из уравнения (5) выразить концентрацию тетрагидроксокомплекса алюминия:

$$(11) [\text{Al}(\text{OH})_{4,aq}^-] = \frac{K_4}{\Pi_{\gamma_4}} [\text{Al}(\text{OH})_{3,aq}^0] [\text{OH}_{aq}^-] =$$

$$= K'_4 K'_3 K'_2 K'_1 L'_{\text{Al}(\text{OH})_3} [\text{OH}_{aq}^-].$$

11. Уравнения (7) – (11) подставить в уравнение баланса масс

$$(12) S = \frac{[\text{OH}_{aq}^-] - 10^{-\text{pOH}}}{3} = \frac{L'_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]^3} + \frac{K'_1 L'_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]^2} +$$

$$+ \frac{K'_2 K'_1 L'_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{[\text{OH}_{aq}^-]} + K'_3 K'_2 K'_1 L'_{\text{Al}(\text{OH})_3} + K'_4 K'_3 K'_2 K'_1 L'_{\text{Al}(\text{OH})_3} [\text{OH}_{aq}^-].$$

12. Решение уравнения (12) представлено на рисунке:

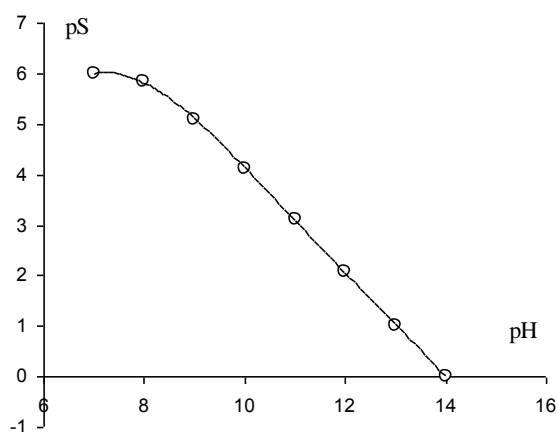


Рис. 3. Зависимость отрицательного логарифма растворимости гидроксида алюминия от pH раствора.

Задачи для решения

VIII. Вычислить растворимость предложенного малорастворимого соединения в воде, в растворе постороннего электролита и в присутствии одноименного иона при 25°C.

№	Осадок	Электролит		Одноименный ион	
		вещество	концентрация	вещество	концентрация
571.	Ag_2CO_3	$Al(NO_3)_3$	0,426 г/л	Na_2CO_3	0,01 %
572.	Ag_2CrO_4	$Al(NO_3)_3$	0,329 г/л	$AgNO_3$	0,09 г/л
573.	$Ag_2Cr_2O_7$	$Al(NO_3)_3$	0,5 г/л	$AgNO_3$	0,09 г/л
574.	$Ag_2C_2O_4$	$NaNO_3$	$2,5 \cdot 10^{-3}$ М	$AgNO_3$	0,085 г/л
575.	Ag_2S	$NaNO_3$	0,5 мг/л	$AgNO_3$	0,001 мг/л
576.	Ag_2SO_4	KNO_3	3,15 г/л	K_2SO_4	0,01 М
577.	Ag_2SO_3	KNO_3	5,15 мг/л	K_2SO_3	0,0003 н.
578.	Ag_3PO_4	$Al(NO_3)_3$	5 мг/л	$AgNO_3$	0,0005 н.

579.	Ag ₃ AsO ₄	KNO ₃	5 мг/л	AgNO ₃	0,0005 н.
580.	AgBr	Al(NO ₃) ₃	7,1 мг/л	AgNO ₃	0,01 мг/л
581.	AgBrO ₃	NaNO ₃	0,5 г/л	NaBrO ₃	0,02 %
582.	AgCl	Ba(NO ₃) ₂	3,5 мг/л	KCl	0,0003 н.
583.	AgI	Ba(NO ₃) ₂	1 г/л	KI	0,005 г/л
584.	AgIO ₃	KNO ₃	1 г/л	KIO ₃	0,009 н.
585.	AgNO ₂	KNO ₃	0,08 н.	KNO ₂	0,013 н.
586.	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	NaCl	1 мг/л	Ba(NO ₃) ₂	0,05 мг/л
587.	Ba ₃ (PO ₄) ₂	NaNO ₃	1 г/л	K ₃ PO ₄	0,05 мг/л
588.	BaCrO ₄	NaCl	0,5 г/л	K ₂ CrO ₄	0,001 н.
589.	BaCO ₃	NaNO ₃	0,5 г/л	Na ₂ CO ₃	0,008 н.
590.	BaSO ₃	Al(NO ₃) ₃	1 г/л	Na ₂ SO ₃	0,003 н.
591.	BaSO ₄	AlCl ₃	0,5 г/л	BaCl ₂	0,001 г/л
592.	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃	Al(NO ₃) ₃	0,5 г/л	Bi(NO ₃) ₃	0,01 г/л
593.	Ca ₃ (PO ₄) ₂	KNO ₃	0,5 г/л	CaCl ₂	0,028 г/л
594.	CaC ₂ O ₄	NaCl	2 г/л	CaCl ₂	0,0028 M
595.	CaCO ₃	Al(NO ₃) ₃	2 г/л	Na ₂ CO ₃	0,005 н.
596.	CaF ₂	AlCl ₃	2 г/л	NaF	0,001 г/л
597.	CaHPO ₄	KNO ₃	5 г/л	CaCl ₂	0,01 г/л
598.	CaSO ₄	NaCl	5 г/л	K ₂ SO ₄	0,02 %
599.	CdCO ₃	Al(NO ₃) ₃	1 г/л	Cd(NO ₃) ₂	0,001 г/л
600.	CdS	AlCl ₃	1 г/л	Cd(NO ₃) ₂	0,001 г/л
601.	CrPO ₄	KNO ₃	2 г/л	CrCl ₃	0,001 г/л
602.	CuCl	NaCl	5 г/л	KCl	0,02 г/л
603.	CuI	Al(NO ₃) ₃	5 г/л	KI	0,01 г/л
604.	CuS	AlCl ₃	5 мг/л	Cu(NO ₃) ₂	0,01 г/л
605.	FeS	Ba(NO ₃) ₂	0,5 г/л	FeSO ₄	0,01 г/л
606.	Hg ₂ Br ₂	Ca(NO ₃) ₂	0,11 г/л	KBr	0,028 M
607.	Hg ₂ Cl ₂	KNO ₃	0,18 г/л	KCl	0,009 н.
608.	Hg ₂ CrO ₄	NaCl	0,2 г/л	Hg ₂ (NO ₃) ₂	0,05 н.
609.	Hg ₂ I ₂	Al(NO ₃) ₃	0,05 г/л	Hg ₂ (NO ₃) ₂	0,005 н.
610.	Hg ₂ SO ₄	AlCl ₃	0,5 г/л	Na ₂ SO ₄	0,001 г/л
611.	In ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	Ba(NO ₃) ₂	1 мг/л	K ₄ [Fe(CN) ₆]	0,003 н.
612.	K ₂ SiF ₆	Ca(NO ₃) ₂	2 г/л	KNO ₃	0,01 M
613.	LaF ₃	KNO ₃	0,5 г/л	NaF	0,02 г/л
614.	Li ₃ PO ₄	NaCl	0,5 г/л	K ₃ PO ₄	0,001 г/л
615.	Na ₃ AlF ₆	Al(NO ₃) ₃	50 мг/л	NaCl	0,01 %
616.	NaBeF ₆	AlCl ₃	5,5 г/л	NaNO ₃	0,01 г/л

617.	$Pb_3(PO_4)_2$	KNO_3	0,01 г/л	K_3PO_4	0,01 г/л
618.	$PbBr_2$	$NaCl$	0,18 г/л	KBr	0,003 н.
619.	$PbCl_2$	$Ba(NO_3)_2$	0,2 г/л	KCl	0,01 г/л
620.	$PbCO_3$	$Ca(NO_3)_2$	0,05 г/л	K_2CO_3	0,02 г/л
621.	PbI_2	$BaCl_2$	0,5 г/л	KI	0,05 н.
622.	PbS	$CaCl_2$	2 г/л	$Pb(NO_3)_2$	0,09 г/л
623.	$PbSO_4$	$Al(NO_3)_3$	0,5 г/л	$Pb(NO_3)_2$	0,005 М.
624.	SnS	$AlCl_3$	0,5 г/л	Na_2S	0,0005 н.
625.	Tl_2S	$Ba(NO_3)_2$	50 мг/л	Na_2S	0,0005 н.
626.	$TlBr$	$Ca(NO_3)_2$	5,5 г/л	$NaBr$	0,001 г/л
627.	$TlCl$	KNO_3	0,01 г/л	KCl	0,01 М
628.	TlI	$NaCl$	0,18 г/л	NaI	0,05 н.
629.	$Zn_3(AsO_4)_2$	KNO_3	0,2 г/л	$ZnSO_4$	0,009 н.
630.	ZnS	$NaCl$	0,05 г/л	$ZnCl_2$	0,09 г/л

IX. Рассчитать растворимость с учетом гидролиза.

№	Осадок	Дополнительные условия	$T, ^\circ C$
631.	NiS	в воде и 0,1 н. $Ca(NO_3)_2$	25
632.	ZnS	в воде	25 и 70
633.	HgS	гидролиз катиона и аниона по двум ступеням	25
634.	$PbCl_2$	$pH = 7$	25 и 60
635.	$PbBr_2$		25 и 70
636.	$PbSO_4$	в воде и 0,001 н. K_2SO_4	25
637.	PbS	в воде	25 и 90
638.	$PbCO_3$	найти pH раствора	25
639.	$PbCO_3$	в воде и 0,01 М Na_2CO_3	
640.	$SrCO_3$	найти pH раствора	25
641.	$BaCO_3$	в воде и 0,01 М $BaCl_2$	25
642.	$FeCO_3$	в воде	25 и 60
643.	$ZnCO_3$	в воде	25 и 80
644.	$Ca_3(PO_4)_2$	гидролиз аниона по двум ступеням	25 и 70
645.	$Ca_3(PO_4)_2$	в 0,005 М $CaCl_2$	25
646.	$Ca_3(PO_4)_2$	в 0,01 K_2SO_4	80

647.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	pH=9	25
648.	CdCO_3	в воде	25
649.	Cu_2S	10^{-3} моль/л Na_2CO_3	25
650.	CuFeS_2	в воде	25 и 70
651.	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	pH=9, гидролиз катиона по двум ступеням	25
652.	CuS	гидролиз катиона и аниона по двум ступеням	25
653.	MgCO_3	в воде	25 и 70
654.	PbI_2	в воде	25
655.	CaHPO_4	найти pH раствора	25

X. Рассчитать зависимость растворимости осадка от концентрации аниона-комплексобразователя.

№	Состав осадка	Комплексообразователь
656.	CuS	NH_4OH
657.	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	NaOH (pH раствора)
658.	Ag_2S	NaCN
659.	AgCl	NH_4OH
660.	ZnS	NH_4OH
661.	ZnCO_3	NH_4OH
662.	NiS	NH_4OH
663.	CdS	NH_4OH
664.	PbSO_4	CH_3COONa
665.	PbCl_2	NaCl
666.	PbBr_2	NaBr

667.	AgBr	NaBr
668.	AgCl	NaCl
669.	CdS	NaCN
670.	PbI ₂	NaI
671.	PbCO ₃	CH ₃ COONa
672.	ZnS	Этилендиамин
673.	CdS	Этилендиамин
674.	NiS	Этилендиамин
675.	FeS	Этилендиамин
676.	FeCO ₃	Этилендиамин
677.	ZnCO ₃	Этилендиамин
678.	ZnS	NaHS, pH = 9,2
679.	ZnS	NaCN
680.	ZnCO ₃	NaCN
681.	Al(OH) ₃	NaOH (pH раствора)
682.	Cu ₂ S	NaCN
683.	PbS	NaHS, pH = 9,2
684.		
685.		

Содержание

Равновесия в растворах электролитов	1
1. Расчет ионной силы раствора	2
Краткие теоретические сведения	2
Примеры решения задач	4
Задачи для решения	8
2. Кислотно-основные свойства растворов электролитов	20
2.1. Равновесия в растворах сильных кислот и оснований	21
2.1.1. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований	21
2.1.2. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований при разбавлении раствора	28
2.1.3. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований при смешивании растворов	31
Задачи для решения	36
2.2. Равновесия в растворах слабых кислот и оснований	46
2.2.1. Расчет pH в растворах слабых кислот и оснований	46
2.2.2. Влияние температуры на равновесия в растворах слабых электролитов	49
2.2.3. Расчет ионно-молекулярного состава раствора слабого электролита	52
Задачи для решения	58
2.3. Равновесия в растворах гидролизующихся солей	63
2.3.1. Расчет pH в растворе гидролизующейся соли	64
2.3.2. Влияние температуры на равновесие при гидролизе	69
2.3.3. Расчет равновесного ионно-молекулярного состава гидролизующейся соли	73
Задачи для решения	80
2.4. Равновесия в буферных растворах	83
Задачи для решения	95
3. Равновесия в насыщенных растворах	104
3.1. Общие сведения	104
3.2. Растворимость в бинарной системе соль - вода	105
3.3. Растворимость в многокомпонентной системе с индифферентным электролитом	110
3.4. Растворимость в многокомпонентной системе с одноименными ионами	114
3.5. Условия образования осадков	118
3.6. pH гидратообразования	118
3.7. Влияние температуры на растворимость осадков	121
3.8. Влияние гидролиза на растворимость малорастворимых соединений	123
3.9. Влияние комплексообразования на растворимость	139
Задачи для решения	148
Содержание	153