

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической химии

Допущены

к проведению занятий в 2020-2021 уч.году
Заведующий кафедрой
профессор

О.В. Черемисина

«30» августа 2020 г.

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ**

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Направление подготовки:	18.03.01 Химическая технология
Направленность (профиль):	Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов Химическая технология неорганических веществ
Программа:	академический бакалавриат
Форма обучения:	очная
Составитель:	д.т.н. Литвинова Т.Е.

*Обсуждены и одобрены на заседании кафедры физической химии
Протокол №1 от 30 августа 2018 г.*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2020**

1. Ионная сила раствора, коэффициент активности

1.1. 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. Примеры решения задач

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

Решение. 1. Найти массу и количество вещества серной кислоты

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

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

2. Найти массу и количество вещества гидроксида калия

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

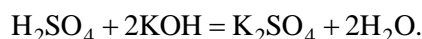
$$n_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = \frac{2,44}{56} = 0,044 \text{ моль.}$$

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

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

$$[K^+] = \frac{n_{K^+}}{m_{H_2O}} = \frac{2n_{K_2SO_4}}{m_{H_2O}} = \frac{2 \cdot 0,022}{219,23} \cdot 10^3 = 0,201 \text{ моль/кг};$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n_{SO_4^{2-}}}{m_{H_2O}} = \frac{n_{H_2SO_4} + n_{K_2SO_4}}{m_{H_2O}} = \frac{0,004 + 0,022}{219,23} \cdot 10^3 = 0,119 \text{ моль/кг}.$$

8. Вычислить ионную силу конечного раствора

$$I = 0,5([H^+]z_{H^+}^2 + [K^+]z_{K^+}^2 + [SO_4^{2-}]z_{SO_4^{2-}}^2) = 0,5(0,036 + 0,201 + 0,119 \cdot 4) = 0,357.$$

1.3. Задачи для решения

Вычислить ионную силу раствора по приведенным ниже данным.

1. После выщелачивания боксита по следующим данным: масса руды 1 т; $\omega(Al_2O_3 \cdot H_2O) = 80\%$; $V(NaOH) = 3,1 \text{ м}^3$; $\omega(NaOH) = 15\%$.

2. Если к 20 л раствора соляной кислоты концентрацией 10% ($d = 1,047 \text{ г/мл}$) было добавлено 5 м³ раствора гидроксида кальция концентрацией 0,02 экв/л.

3. После выщелачивания руды по следующим данным: масса руды = 1 т; $\omega(Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2) = 70\%$; $V(H_2SO_4) = 4 \text{ м}^3$; $\omega(H_2SO_4) = 5\%$ ($d = 1,032 \text{ г/мл}$); уравнение реакции: $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + H_2SO_4 = Li_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \downarrow$.

4. После выщелачивания руды при следующих условиях: масса руды – 1 т, в ней содержится 6% $Cu_4(SO_4)(OH)_6$; $\omega(H_2SO_4) = 3\%$, $d = 1,03 \text{ г/мл}$, $V(H_2SO_4) = 3 \text{ м}^3$.

5. В результате реакции между 14 г оксида кальция и 1 л раствора, содержащим 32 г азотной кислоты. Плотность раствора принять равной 1,02 г/см³.

6. В результате реакции между 4 г оксида магния и 10 г серной кислоты. Объем раствора серной кислоты – 0,5 л. Плотность раствора 1,01 г/см³.

7. После поглощения 0,8 л хлора (7°C и 98,64 кПа) 0,1 М раствором гидроксида калия объемом 600 мл. Горячий КОН реагирует с хлором по реакции: $6 KOH + 3 Cl_2 = 5 KCl + KClO_3 + 3 H_2O$.

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

9. 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.

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

11. 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.

12. 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.

13. 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).

14. 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).

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

16. После смешивания 2 л серной кислоты концентрацией 21 % (плотность 1,5 г/см³) и 3 м³ серной кислоты концентрацией 2 % (плотность 1,012 г/см³).

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

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

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

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

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

22. После смешивания 500 мл 0,2 н. раствора хлорида железа (III) (плотность 1,03 г/см³) и 5 г гидроксида натрия. Сколько граммов гидроксида железа выпадет в осадок?

2. Связь концентрационной константы равновесия и ионной силы раствора

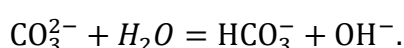
2.1. Краткие теоретические сведения

По справочным данным, через изменение энергии Гиббса реакции находят значение термодинамической константы равновесия, связанной с активностями веществ в растворе законом действующих масс через понятие активности

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}$$

Однако, для расчёта равновесного состава величину термодинамической константы равновесия использовать затруднительно, поскольку, если соотношения концентраций подчиняются стехиометрии уравнения реакции, то этого нельзя сказать про активности.

Например, для реакции гидролиза карбонат-иона



Материальный баланс, составленный через степень гидролиза

Компонент	CO_3^{2-}	H_2O	HCO_3^-	OH^-
было	$n_{\text{р.в.}}$	$n_{\text{р-ль}}$	0	0
реакция	$-\beta n_{\text{р.в.}}$	$-\beta n_{\text{р-ль}}$	$+\beta n_{\text{р.в.}}$	$+\beta n_{\text{р.в.}}$
итого	$n_{\text{р.в.}}(1-\beta)$	$n_{\text{р-ль}}(1-\beta)$	$+\beta n_{\text{р.в.}}$	$+\beta n_{\text{р.в.}}$

Позволяет вычислить равновесный состав или степень гидролиза. К понятию «активность» подобную схему применить нельзя, ведь даже если концентрации, например, CO_3^{2-} и HCO_3^- окажутся одинаковыми, то это не применимо к активностям этих ионов, хотя бы потому, что в силу разных зарядов, логарифмы коэффициентов активности карбонат-иона

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

и гидрокарбонат иона

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

отличаются по меньшей мере в 4 раза.

Для расчёта равновесного состава системы обычно переходят от термодинамической к концентрационной константе равновесия, учитывая их связь через произведение коэффициентов активности

$$Q = \frac{K}{\Pi \gamma}$$

Для концентрированных растворов или при расчёте констант равновесия мало изученных систем

= экспериментально определяют равновесный состав системы,

= на его основании вычисляют ионную силу раствора и концентрационную константу равновесия,

= строят зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора (в логарифмических координатах) и

= интерполяцией на нулевую ионную силу раствора получают значение термодинамической константы равновесия.

Для разбавленных растворов произведение коэффициентов активности может быть вычислено, например, по уравнению Дебая и Хюккеля. Полученное значение концентрационной константы равновесия используют для составления материального баланса и расчёта степени превращения вещества или равновесного состава системы.

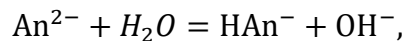
Для расчёта равновесного ионно-молекулярного состава раствора составляют систему из N уравнений с N неизвестными. Основу системы уравнений составляют константы равновесия реакций, протекающих в растворе, дополнительно используют уравнение баланса зарядов и уравнение баланса масс. Ниже для примера рассмотрено составление системы уравнений для расчёта ионно-молекулярного состава при гидролизе соли.

Расчет равновесного ионно-молекулярного состава гидролизующейся соли

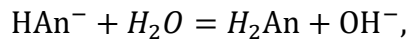
Равновесный состав рассчитывается при решении системы уравнений, состоящей из уравнений констант гидролиза по всем ступеням, уравнений баланса масс, баланса зарядов, расчета ионной силы раствора и коэффициентов активности. Для соли, гидролизующейся по

аниону по двум ступеням состава M_2An такая система уравнений будет выглядеть следующим образом.

Уравнения гидролиза аниона соли и их константы:



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



$$(2) K_{h_2} = \frac{[H_2An][OH^{-}]}{[HAn^{-}]} \cdot \frac{\gamma_{OH^{-}}}{\gamma_{HAn^{-}}};$$

уравнение баланса масс

$$(3) C_{Me_2An} = 0,5[Me^{+}] = [An^{2-}]_{\Sigma} = [An^{2-}] + [HAn^{-}] + [H_2An];$$

уравнение баланса зарядов:

$$(4) [Me^{+}] = 2C_{Me_2An} = 2[An^{2-}] + [HAn^{-}] + [OH^{-}];$$

уравнение расчета ионной силы раствора:

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

уравнения расчета коэффициентов активности:

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

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

уравнение расчета произведения коэффициентов активности

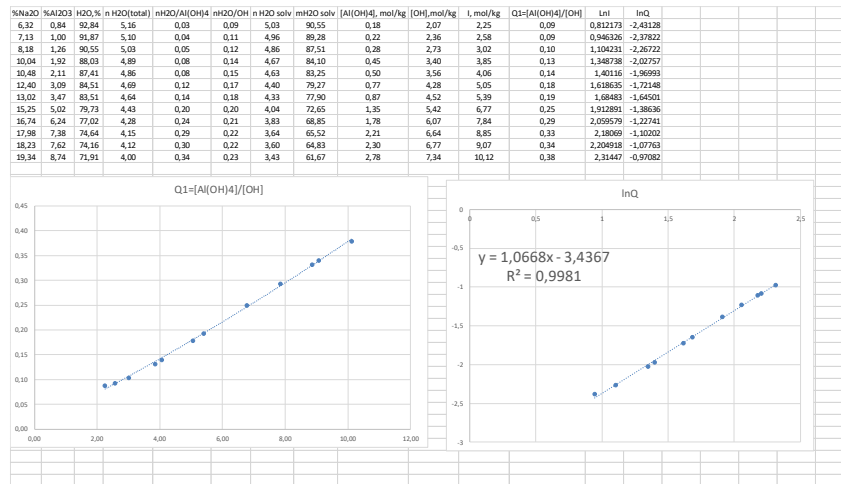
$$(7) \Pi_{\gamma_1} = \frac{\gamma_{HAn^{-}}\gamma_{OH^{-}}}{\gamma_{An^{2-}}}.$$

2.2. Примеры решения задач

Пример 2. «Прямой расчёт»

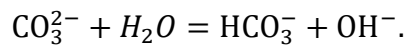
1. По данным эксперимента получают концентрации компонентов раствора.
2. При необходимости пересчитывают концентрацию от полученной по данным опыта в моль/кг или мольные доли (без разницы)
3. Составляют формулу расчёта концентрационной константы равновесия
4. Рассчитывают концентрационную константу равновесия и ионную силу раствора.
5. Строят зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора.

Пример обработки экспериментальных данных показан на рисунке.



Пример 3. Получить зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора.

Решение. 1. Составить ионное уравнение первой степени гидролиза карбонат-иона



2. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

В справочнике ищут энергии Гиббса образования ионов в водных растворах, воды, молекул (если таковые образуются)

Компонент	$\text{OH}^-_{(aq)}$	$\text{HS}^-_{(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{S}^{2-}_{(aq)}$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-230,02	-17,57	-285,83	32,64
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль				

3. По закону Гесса вычислить изменение энергии Гиббса реакции гидролиза при 25°C

$$\begin{aligned} \Delta_{h_1} G_{298}^0 &= [\Delta_f G_{298}^0 (\text{OH}^-_{aq}) + \Delta_f G_{298}^0 (\text{HCO}_3^-_{aq})] - [\Delta_f G_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^0 (\text{CO}_3^{2-}_{aq})] = \\ &= [(-157,35) + (-586,56)] - [(-237,23) + (-527,60)] = 20,92 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

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

$$\ln K_{h_1}^{298} = -\frac{\Delta_{h_1} G_{298}^0}{RT} = -\frac{20920}{8,31 \cdot 298} = -8,45; K_{h_1}^{298} = e^{\ln K_{h_1}^{298}} = e^{-8,45} = 2,14 \cdot 10^{-4}.$$

5. Для выбранного значения ионной силы раствора вычислить коэффициенты активности

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

6. Вычислить произведение коэффициентов активности
Для рассматриваемого примера:

$$\Pi \gamma = \frac{\gamma_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

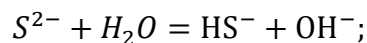
7. Вычислить концентрационную константу равновесия Q

$$Q = \frac{K}{\Pi \gamma}$$

8. Построить графическую зависимость

Пример 4. Рассчитать равновесный состав раствора сульфида натрия концентрацией 0,1 моль/кг при 25°C; $K_{d_1}^{H_2S} = 1,1 \cdot 10^{-7}$; $K_{d_2}^{H_2S} = 3,63 \cdot 10^{-12}$.

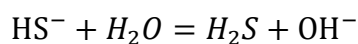
Решение. 1. Составить уравнения гидролиза сульфид-иона и соответствующие константы гидролиза



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

или

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



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

учитывая, что

$$\gamma_{OH^-} = \gamma_{HS^-}$$

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

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.

Если поставлена задача расчёта состава в зависимости от pH раствора, то задача упрощается, ввиду того что $[OH^-]$ или $[H^+]$ являются числом.

Решение системы уравнений методом подстановки

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

$$(5) [HS^-] = \frac{Q_{h_1}}{[OH^-]} [S^{2-}].$$

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

$$(6) [H_2S] = \frac{Q_{h_2}}{[OH^-]} [HS^-]$$

или с учетом (5)

$$(7) [H_2S] = \frac{Q_{h1}Q_{h2}}{[OH^-]^2} [S^{2-}].$$

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

$$(8) C_{Na_2S} = [S^{2-}] + \frac{Q_{h1}}{[OH^-]} [S^{2-}] + \frac{Q_{h1}Q_{h2}}{[OH^-]^2} [S^{2-}]$$

и выразить концентрацию сульфид-иона:

$$(9) [S^{2-}] = \frac{C_{Na_2S}}{1 + \frac{Q_{h1}}{[OH^-]} + \frac{Q_{h1}Q_{h2}}{[OH^-]^2}}.$$

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

$$(4) 2C_{Na_2S} = 2[S^{2-}] + \frac{Q_{h1}}{[OH^-]} [S^{2-}] + [OH^-].$$

С учетом уравнения (9)

$$(10) 2C_{Na_2S} = \frac{C_{Na_2S}}{1 + \frac{Q_{h1}}{[OH^-]} + \frac{Q_{h1}Q_{h2}}{[OH^-]^2}} \left(2 + \frac{K'_{h1}}{[OH^-]} \right) + [OH^-].$$

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

$$(11) [OH^-]^3 + Q_{h1}[OH^-]^2 + (Q_{h1}Q_{h2} - Q_{h1}C_{Na_2S})[OH^-] = 2Q_{h1}Q_{h2}C_{Na_2S}.$$

6. Вычислить ионную силу раствора по концентрации сульфида натрия:

$$I = 0,5([Na^+]z_{Na^+}^2 + [S^{2-}]z_{S^{2-}}^2) = 0,5[2C_{Na_2S} \cdot 1^2 + C_{Na_2S} \cdot (-2)^2] = 0,5(2 \cdot 0,1 + 0,1 \cdot 4) = 0,3 \text{ моль/кг};$$

коэффициенты активности ионов

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{HS^-} &= \lg \gamma_{OH^-} = -0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,2 \cdot 0,3 \right) = -0,15 \\ \gamma_{HS^-} &= \gamma_{OH^-} = 10^{-0,15} = 0,71, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{S^{2-}} &= -0,51z_{CO_3^{2-}}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,2 \cdot 0,3 \right) = -0,6 \\ \gamma_{S^{2-}} &= 10^{-0,6} = 0,25, \end{aligned}$$

произведение активности

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

и константы гидролиза

$$Q_{h1} = \frac{K_W}{\gamma_1 K_{d2}^{H_2S}} = \frac{10^{-14}}{2,02 \cdot 3,63 \cdot 10^{-12}} = 1,36 \cdot 10^{-3},$$

$$Q = \frac{K_W}{K_{d1}^{H_2S}} = \frac{10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-7}} = 9,09 \cdot 10^{-8}.$$

7. Подставить в уравнение (11) численные значения

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

8. Оценить pH раствора сульфида натрия

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{Q_{h1} C_{\text{Na}_2\text{S}}} = \sqrt{1,36 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 1,1662 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг},$$

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

9. Методом подбора уточнить $[\text{OH}^-]$ по уравнению (12): $[\text{OH}^-] = 1,1002 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и вычислить pH:

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

10. Вычислить концентрацию сульфид-ионов по уравнению (9)

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

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

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

12. Вычислить концентрацию H_2S по уравнению (6)

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

2.3. Задачи для решения

2.3.1. «Прямой расчёт, пример 2»

По экспериментальным данным (состав дан в массовых долях веществ) построить зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора для реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAl}(\text{OH})_4$.

Обратите внимание, что реально количество воды, как растворителя, в системе будет отлично от её формальной массовой доли, т.к. состав системы задан в пересчёте на оксиды.

№ 23	Na ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	№ 24	Na ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %
1	1,40	0,11	98,49	1	3,77	0,81	95,42
2	3,62	0,41	95,97	2	5,23	0,973	93,80
3	6,85	1,14	92,01	3	6,45	1,197	92,35
4	10,07	2,03	87,90	4	8,38	1,662	89,96
5	12,94	2,99	84,07	5	12,56	3,383	84,06
6	15,16	4,24	80,60	6	15,35	4,69	79,96

7	16,81	5,35	77,84	7	18,00	7,00	75,00
8	18,24	6,67	75,08	8	19,46	10,00	70,54
9	19,32	8,29	72,39	9	20,31	13,58	66,11
10	20,11	9,77	70,12	10	20,90	16,29	62,81
№ 25	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %	№ 26	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %
1	1,44	0,33	98,23	1	1,40	0,41	98,20
2	3,79	0,63	95,59	2	3,76	1,51	94,73
3	6,34	1,33	92,33	3	6,85	3,13	90,02
4	7,08	1,50	91,42	4	9,43	4,68	85,89
5	8,19	1,79	90,02	5	12,01	6,38	81,61
6	10,45	2,46	87,09	6	14,30	8,29	77,40
7	12,43	3,33	84,24	7	15,45	9,11	75,45
8	14,87	5,09	80,04	8	16,74	10,51	72,75
9	16,75	7,13	76,12	9	17,89	12,72	69,40
10	19,34	11,38	69,28	10	18,46	14,41	67,13
№ 27	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %	№ 28	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %
1	4,00	1,58	94,42	1	1,52	0,38	98,10
2	7,69	3,33	88,97	2	3,79	1,00	95,21
3	10,54	5,33	84,13	3	6,38	2,13	91,50
4	13,08	7,42	79,51	4	6,95	2,42	90,63
5	14,69	9,00	76,31	5	8,23	3,00	88,77
6	16,62	11,75	71,63	6	10,41	4,25	85,34
7	17,46	14,25	68,29	7	11,56	5,17	83,27
8	18,31	17,00	64,69	8	13,62	6,92	79,46
9	19,00	20,17	60,83	9	14,65	7,73	77,62
10	19,46	23,42	57,12	10	15,37	8,40	76,23
№ 29	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %	№ 30	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %
1	2,36	2,18	95,46	1	1,52	0,33	98,14
2	4,05	2,38	93,57	2	3,62	1,33	95,05
3	6,01	2,54	91,45	3	6,26	2,67	91,08
4	7,46	2,86	89,68	4	7,00	2,96	90,05
5	9,75	3,80	86,45	5	8,11	3,58	88,31
6	10,32	4,00	85,68	6	10,12	5,00	84,88
7	10,58	4,30	85,12	7	12,18	6,58	81,24
8	12,39	5,68	81,93	8	14,20	8,54	77,26
9	14,56	8,02	77,42	9	15,56	10,33	74,11
10	16,27	10,30	73,43	10	16,67	13,00	70,33
№ 31	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %	№ 32	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %
1	1,73	0,67	97,60	1	1,60	0,71	97,69
2	3,79	1,67	94,55	2	3,70	2,00	94,30
3	6,34	3,33	90,33	3	6,21	3,92	89,87
4	7,04	3,75	89,21	4	6,95	4,50	88,55
5	8,07	4,50	87,43	5	7,82	5,21	86,97
6	10,04	6,29	83,67	6	9,92	7,13	82,96
7	11,36	7,77	80,87	7	10,56	7,77	81,67
8	12,09	8,51	79,40	8	12,06	9,32	78,62
9	14,46	11,16	74,38	9	13,68	11,10	75,22

10	15,02	11,83	73,15	10	14,89	12,51	72,60
№ 33	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %	№ 34	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %
1	1,83	0,77	97,40	1	2,99	1,77	95,24
2	3,84	1,88	94,28	2	5,01	3,30	91,69
3	5,48	2,91	91,60	3	6,20	4,15	89,65
4	7,13	4,09	88,78	4	8,52	6,53	84,95
5	8,71	5,35	85,94	5	9,19	7,37	83,44
6	10,43	6,82	82,75	6	10,84	8,98	80,18
7	12,51	9,11	78,39	7	12,48	10,75	76,77
8	14,30	12,35	73,35	8	13,30	11,82	74,87
9	15,88	15,67	68,45	9	14,35	13,82	71,83
10	16,95	19,43	63,62	10	15,84	16,43	67,73
№ 35	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %	№ 36	Na ₂ O,%	Al ₂ O ₃ ,%	H ₂ O, %
1	1,50	1,76	96,75	1	2,95	1,87	95,18
2	2,50	2,50	95,00	2	5,90	4,35	89,75
3	3,60	2,92	93,48	3	8,58	6,42	84,99
4	4,20	3,20	92,60	4	11,00	9,33	79,68
5	5,23	4,40	90,37	5	13,14	11,61	75,25
6	8,60	7,03	84,37	6	14,75	13,89	71,36
7	12,90	11,43	75,67	7	16,09	15,96	67,95
8	16,07	16,48	67,44	8	17,70	20,93	61,37
9	17,94	20,22	61,84	9	18,51	23,63	57,87
10	19,07	24,18	56,76	10	19,58	27,98	52,44
№ 37	Na ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	№ 38	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %
1	1,65	1,17	97,19	1	8,1174	0,9354	90,95
2	3,62	2,54	93,84	2	10,0733	0,8909	89,04
3	4,78	3,19	92,03	3	12,3227	1,0245	86,65
4	5,23	3,53	91,24	4	14,2787	1,2472	84,47
5	6,34	4,71	88,95	5	16,088	1,5145	82,40
6	7,98	6,21	85,81	6	17,7995	1,8708	80,33
7	9,79	8,25	81,96	7	19,511	2,3608	78,13
8	11,44	10,25	78,31	8	21,4181	3,0735	75,51
9	14,65	15,38	69,97	9	23,0807	4,0535	72,87
10	16,75	19,96	63,29	10	24,7433	5,4343	69,82
№ 39	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	№ 40	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %
1	3,12	0,46	96,42	1	8,0685	1,9599	89,97
2	4,20	0,54	95,26	2	9,291	2,0935	88,62
3	5,20	0,62	94,18	3	10,5134	2,4499	87,04
4	9,70	1,32	88,98	4	12,0293	3,1626	84,81
5	14,36	2,21	83,43	5	13,3007	3,7862	82,91
6	19,35	3,82	76,83	6	14,7188	4,588	80,69
7	23,00	7,2	69,80	7	16,5281	5,7906	77,68
8	25,20	10,92	63,88	8	18,3374	7,1269	74,54
9	27,22	14,6	58,18	9	20,2445	8,8196	70,94
10	28,74	17,83	53,43	10	21,8093	10,3341	67,86
№ 41	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	№ 42	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %

1	1,67	0,21	98,13	1	2,50	0,10	97,40
2	5,23	0,51	94,26	2	5,12	1,61	93,27
3	8,75	1,46	89,79	3	7,34	2,84	89,82
4	10,46	1,13	88,41	4	9,38	4,38	86,25
5	12,86	1,62	85,52	5	10,83	5,52	83,65
6	15,42	2,81	81,77	6	13,33	6,77	79,90
7	19,58	4,06	76,35	7	16,47	8,94	74,59
8	23,13	6,88	70,00	8	18,75	10,73	70,52
9	26,25	13,02	60,73	9	23,33	15,42	61,25
10	27,92	15,42	56,67	10	27,08	19,27	53,65
№ 43	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %	№ 44	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %
1	0,42	0,10	99,48	1	1,40	0,11	98,49
2	2,13	1,00	96,87	2	3,62	0,41	95,97
3	3,46	1,95	94,59	3	6,85	1,14	92,01
4	4,17	2,19	93,65	4	10,07	2,03	87,90
5	5,69	3,63	90,68	5	12,94	2,99	84,07
6	8,54	5,63	85,83	6	15,16	4,24	80,60
7	12,71	9,38	77,92	7	16,81	5,35	77,84
8	17,71	14,48	67,81	8	18,24	6,67	75,08
9	23,13	19,69	57,19	9	19,32	8,29	72,39
10	25,83	22,40	51,77	10	20,11	9,77	70,12

2.3.2. Для веществ, указанных в таблице

- 1) Построить зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора при температуре 25 °С. Диапазон концентраций для расчёта ионной силы раствора: от 0,01 моль/кг соли в растворе до ионной силы равной 0,5 моль/кг с шагом 0,05 моль/кг.
- 2) Построить зависимость состава раствора от pH при постоянной ионной силе раствора. Диапазон pH от 2 до 12 с шагом 1.

№	Вещество	$\Delta_f G_{298}^{\circ}; \Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
45.	K ₃ PO ₄	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(H_3PO_{4,aq}) = -1294,12$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(H_3PO_{4,aq}) = -1149,37$
46.	K ₂ HPO ₃	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(H_3PO_{3,aq}) = -964,83$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(H_3PO_{3,aq}) = -856,78$
47.	FeCl ₃	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(FeOH_{aq}^{2+}) = -286,2$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(FeOH_{aq}^{2+}) = -229,4$
48.	MnCl ₂	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(MnOH_{aq}^{+}) = -445,6$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(MnOH_{aq}^{+}) = -406,8$
49.	Sn(NO ₃) ₂	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(SnOH_{aq}^{+}) = -287,0$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(SnOH_{aq}^{+}) = -255,2$
50.	Zn(NO ₃) ₂	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(ZnOH_{aq}^{+}) = -383,3$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(ZnOH_{aq}^{+}) = -333,3$
51.	K ₂ C ₂ O ₄	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(H_2C_2O_{4,aq}) = -815,04$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(H_2C_2O_{4,aq}) = -694,88$

№	Вещество	$\Delta_f G_{298}^{\circ}; \Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
52.	Na ₂ S	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(H_2S_{aq}) = -38,6$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(H_2S_{aq}) = -27,64$
53.	Na ₂ SO ₃	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(H_2SO_{3,aq}) = -608,9$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(H_2SO_{3,aq}) = -537,86$
54.	Cr ₂ (SO ₄) ₃	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(CrOH_{aq}^{2+}) = -496,22$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(CrOH_{aq}^{2+}) = -420,59$
55.	Al ₂ (SO ₄) ₃	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(AlOH_{aq}^{2+}) = -769,86$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(AlOH_{aq}^{2+}) = -698,52$
56.	Hg(NO ₃) ₂	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(HgOH_{aq}^{+}) = -85,35$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(HgOH_{aq}^{+}) = -53,22$
57.	CuCl ₂	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(CuOH_{aq}^{+}) = -174,47$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(CuOH_{aq}^{+}) = -129,79$
58.	Pb(NO ₃) ₂	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(Pb_{aq}^{2+}) = -0,92$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(Pb_{aq}^{2+}) = -24,4$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(PbOH_{aq}^{+}) = -288,28$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(PbOH_{aq}^{+}) = -225,90$
59.	K ₂ HPO ₄	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(H_3PO_{4,aq}) = -1294,12$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(H_3PO_{4,aq}) = -1149,37$
60.	K ₃ PO ₃	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(H_3PO_{3,aq}) = -964,83$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(H_3PO_{3,aq}) = -856,78$
61.	CoSO ₄	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(CoOH_{aq}^{+}) = -286,4$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(CoOH_{aq}^{+}) = -234,38$
62.	NiSO ₄	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(NiOH_{aq}^{+}) = -287,9$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(NiOH_{aq}^{+}) = -227,265$
63.	CdSO ₄	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(CdOH_{aq}^{+}) = -307,106$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(CdOH_{aq}^{+}) = -257,46$
64.	Bi(NO ₃) ₃	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(BiOH_{aq}^{2+}) = -187,4$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(BiOH_{aq}^{2+}) = -135,1$
65.	FeSO ₄	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(FeOH_{aq}^{+}) = -326,7$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(FeOH_{aq}^{+}) = -275,5$
66.	Na ₂ SiO ₃	$\Delta_f H_{298}^{\circ}(H_2SiO_{3,aq}) = -1182,9$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(H_2SiO_{3,aq}) = -1079,12$

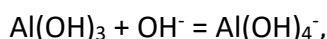
2.3.3. Расчёт состава раствора после реакции взаимного усиления гидролиза

После смешивания горячих водных растворов рассчитать (для обычных условий): состав и pH конечного раствора, объём газа (в пересчёте на н.у.), массу и растворимость получившихся осадков/осадка

Для расчёта pH и растворимости ионную силу вычислить по составу конечного раствора; коэффициенты активности рассчитывать по 2 приближению Дебая и Хюккеля; при

расчёте растворимости учитывать влияние одноимённого иона; при расчёте рН гидролиза учитывать только 1 степень.

при расчёте растворимости гидроксида алюминия в щелочных средах учесть равновесие



для которого вычислить константу равновесия (термодинамическую и концентрационную) и по концентрационной константе равновесия определить $[\text{Al(OH)}_4^-]$ – это и будет растворимость; при расчёте ΔG реакции растворения Al(OH)_3 брать как гиббсит; $[\text{OH}^-]$ – по результатам расчёта гидролиза

№	Раствор 1				Раствор 2			
	Вещество	$V_{\text{р-р}}$, л	ω , %	d , г/см ³	Вещество	$V_{\text{р-р}}$, л	ω , %	d , г/см ³
67.	сульфат алюминия	30	15	1,16	карбонат натрия	30	12	1,12
68.	хлорид алюминия	20	10	1,09	карбонат калия	80	8	1,07
69.	сульфат кадмия	30	14	1,15	карбонат натрия	40	10	1,12
70.	сульфат железа (III)	20	16	1,14	карбонат натрия	30	8	1,08
71.	хлорид железа (III)	25	10	1,08	карбонат калия	60	10	1,09
72.	хлорид кадмия (II)	20	12	1,104	карбонат калия	50	10	1,12
73.	сульфат меди (II)	25	10	1,107	карбонат натрия	15	10	1,1
74.	нитрат меди (II)	50	10	1,09	карбонат калия	25	12	1,11
75.	сульфат кобальта	20	11	1,13	карбонат натрия	25	8	1,08
76.	хлорид кобальта	25	10	1,095	карбонат калия	20	10	1,09
77.	сульфат никеля	30	10	1,11	карбонат натрия	20	12	1,12
78.	сульфат никеля	20	10	1,09	карбонат калия	20	8	1,07
79.	сульфат марганца (II)	25	12	1,125	карбонат натрия	20	10	1,1
80.	сульфат марганца (II)	50	10	1,1	карбонат калия	35	12	1,11
81.	сульфат магния	20	8	1,08	карбонат натрия	20	8	1,08
82.	хлорид магния	25	8	1,07	карбонат калия	30	10	1,09
83.	сульфат цинка	50	10	1,11	карбонат натрия	30	12	1,12
84.	хлорид цинка	20	10	1,09	карбонат калия	15	12	1,11

№	Раствор 1				Раствор 2			
	Вещество	V_{p-p} , л	ω , %	d , г/см ³	Вещество	V_{p-p} , л	ω , %	d , г/см ³
85.	хлорид цинка	25	10	1,09	карбонат аммония	20	10	1,03
86.	нитрат свинца (II)	50	10	1,09	карбонат натрия	10	12	1,12
87.	нитрат свинца (II)	20	16	1,15	карбонат калия	20	8	1,07
88.	нитрат свинца (II)	25	14	1,13	карбонат аммония	10	10	1,03

Термодинамика к задачам п. 2.3.4

Ион	$\Delta f G_{298}^0$, кДж/моль	Ион	$\Delta f G_{298}^0$, кДж/моль
$Al(OH)_3$	-1157	$Cr(OH)_3$	-846,49
$Al(OH)_3, aq$	-1101,74	$Cr(OH)_3, aq$	-695,01
$AlOH^{+2}$	-696,32	$Cr(OH)_2^+$	-608,78
$Al(OH)_2^+$	-899,51	$CrOH^{+2}$	-420,59
$Al(OH)_4^-$	-1305,77	$Cr(OH)_4^-$	-1052,74
$MnOH^+$	-407,04	$ZnOH^+$	-339,68
$Mn(OH)_2$	-615,78	$Zn(OH)_2$	-553,58
$MnCO_3$	-809,92	$ZnCO_3$	-731,48
Mn^{+2}	-228	Zn^{+2}	-147,25
$CoOH^+$	-234,38	$MgOH^+$	-575,85
$Co(OH)_2$	-458,06	$Mg(OH)_2$	-833,66
$CoCO_3$	-636,78	$MgCO_3$	-280,91
Co^{+2}	-54,48	Mg^{+2}	-455,42
$CdOH^+$	-257,46	$NiOH^+$	-227,27
$Cd(OH)_2$	-473,36	$Ni(OH)_2$	-446,93
$CdCO_3$	-670,53	$NiCO_3$	-619,66
Cd^{+2}	-77,71	Ni^{+2}	-45,69
$PbOH^+$	-225,90	$CuOH^+$	-126,40
$Pb(OH)_2$	-422,75	$Cu(OH)_2$	-312,71
$PbCO_3$	-625,38	$CuCO_3$	-519,09
Pb^{+2}	-24,24	$(CuOH)_2CO_3$	-900,90
Fe^{+3}	-17,18		
$Fe(OH)_3$	-705,58		
$FeOH^{+2}$	-229,40		

3. Термодинамические (коллигативные) свойства растворов

3.1. Краткие теоретические сведения

3.1.1. Закон Рауля

Признаком равновесия во всех растворах, при постоянстве давления и температуры, является одинаковое значение химического потенциала данного компонента в различных фазах системы.

$$\mu_i = \mu_i^*$$

при изменении концентрации раствора:

$$d\mu_i = d\mu_i^*$$

где μ_i - химический потенциал компонента в растворе; μ_i^* - химический потенциал компонента в насыщенном паре над раствором.

Если пар этого компонента подчиняется законам идеальных газов, то

$$d\mu_i^* = RTd\ln p_i \text{ и } \mu_i^* = \mu_i^{0*} + RT\ln p_i$$

Для идеального и разбавленного раствора:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln x_i;$$

$$d\mu_i = RTd\ln x_i$$

При постоянных T и $p_{\text{общ}}$ равновесие наблюдается при условии $d\mu_i^* = d\mu_i$:

$$\int_{p_i=p_0}^{p_i} d\ln p_i = \int_{x_i=1}^{x_i} d\ln x_i$$

После интегрирования и преобразования получится закон Рауля для идеальных растворов:

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

$$p_2 = p_2^0 x_2$$

здесь p_1 и p_2 - давление насыщенного пара растворителя и растворенного вещества над раствором; p_1^0 и p_2^0 - давление насыщенного пара над индивидуальным растворителем и растворенным веществом, взятым в том же агрегатном состоянии, давлении и температуре, что и в растворе; x_1 и x_2 - мольные доли растворителя и растворенного вещества в растворе.

Из закона Рауля следует, что понижение парциального равновесного давления насыщенного пара растворителя над раствором является линейной функцией мольной доли растворенного вещества в растворе:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \cong \frac{n_2}{n_1} \text{ при } n_2 \ll n_1$$

“относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе”.

Закон Рауля применим к растворителю в предельно разбавленных и идеальных растворах и к растворенному веществу только в идеальных растворах.

3.1.2. Изменение температур фазовых переходов растворов.

Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации прямо пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества.

При температуре кипения должно наблюдаться равенство химических потенциалов растворителя в растворе ($\mu_{1(x_1, T_{\text{кип}})}$) и пара индивидуального растворителя ($\mu_{1(T_{\text{кип}})}^0$) (растворенное вещество принимается нелетучим):

$$\mu_{1(x_1; T_{\text{кип}})} = \mu_{1(T_{\text{кип}})}^0$$

После преобразований и упрощений для идеальных и разбавленных растворов получается:

$$T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = \Delta_{\text{кип}} T = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп}} H^0} \cdot x_2 = K_{\text{эб}} C_m$$

где $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{кип}}^0$ - соответственно температуры кипения раствора и индивидуального растворителя; $\Delta_{\text{кип}} T$ - повышение температуры кипения; C_m - моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг; $K_{\text{эб}}$ - эбуллиоскопическая константа растворителя. Численно она равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора со свойствами предельно разбавленного раствора. Зависит только от природы растворителя. Значение $K_{\text{эб}}$ может быть вычислено по уравнению:

$$K_{\text{эб}} = R \frac{(T_{\text{кип}}^0)^2 M_1}{\Delta_{\text{исп}} H^0 \cdot 1000}$$

где $\Delta_{\text{исп}} H^0$ - молярная теплота испарения растворителя, Дж/моль; M_1 - молярная масса растворителя, кг/моль.

Изменение температуры кристаллизации зависит от состава образующейся твердой фазы. При кристаллизации индивидуального растворителя из раствора должно соблюдаться равенство химических потенциалов растворителя в растворе $\mu_{1(x_1, T_{\text{кр}})}$ и чистого растворителя $\mu_{1(T_{\text{кр}})}^0$:

$$\mu_{1(x_1; T_{\text{кр}})} = \mu_{1(T_{\text{кр}})}^0$$

Химический потенциал растворителя в растворе при постоянном давлении - функция температуры кристаллизации и состава раствора, а химический потенциал индивидуального растворителя - функция только температуры кристаллизации. После преобразований и упрощений получим:

$$T_{\text{кр}}^0 - T_{\text{кр}} = \Delta_{\text{кр}} T = \frac{R(T_{\text{пл}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл}} H_1^0} x_2 = K_{\text{кр}} C_m$$

где $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}^0$ - соответственно температуры кристаллизации раствора и чистого растворителя; $\Delta_{\text{кр}} T$ - понижение температуры кристаллизации; C_m - моляльная концентрация растворенно-

го вещества; $K_{кр}$ – криоскопическая постоянная растворителя, численно равная понижению температуры кристаллизации одномолярного раствора. Зависит только от природы растворителя. Криоскопическую постоянную можно вычислить по уравнению:

$$K_{кр} = R \frac{(T_{кр}^0)^2 M_1}{\Delta_{пл} H^0 \cdot 1000}$$

где $\Delta_{пл} H^0$ - молярная теплота плавления растворителя, Дж/моль.

Если при кристаллизации образуется фаза переменного состава (твердый раствор), изменение температуры кристаллизации зависит от состава твердой и жидкой фазы и не может быть рассчитано по уравнению температуры замерзания раствора.

3.1.3. Осмотическое давление.

Процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану называется осмосом. Давление π , которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называется осмотическим давлением.

Осмотическое давление для предельно разбавленных и идеальных растворов не зависит от природы компонентов и возрастает пропорционально концентрации растворенного вещества и температуре, причем коэффициент пропорциональности оказался универсальной константой, численно равной газовой постоянной R .

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} \cdot x_2 = C_M RT \cdot 10^3$$

здесь V_1^0 - объем одного моля растворителя, м³.

Выражая концентрацию как число моль растворенного вещества n_2 отнесенное к единице объема раствора, получим:

$$\pi V = n_2 RT$$

Это уравнение по форме совпадает с уравнением Менделеева-Клайперона для состояния идеального газа: $pV = nRT$. Это позволило Вант-Гоффу сделать вывод, что осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре занимало объем, который занимает раствор (принцип Вант-Гоффа).

Вант-Гофф установил, что в растворах электролитов изменение осмотического давления превышает вычисленное. Подобные отклонения наблюдаются при определении давления насыщенного пара растворителя над раствором электролита, а также при измерении температур кристаллизации и кипения растворов электролитов. Для того, чтобы сделать существующие уравнения пригодными для расчетов растворов электролитов, Вант-Гофф ввел в них множитель i , названный изотоническим коэффициентом. С учетом изотонического коэффициента для растворов электролитов получим:

$$\Delta p = i p_1^0 \cdot x_2$$

$$\Delta_{кип} T = i \cdot \frac{R(T_{кип}^0)^2}{\Delta_{исп} H^0} \cdot x_2 = i K_{эб} C_m$$

$$\Delta_{\text{кр}} T = i \cdot \frac{R(T_{\text{кр}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл}} H^0} \cdot x_2 = i K_{\text{кр}} C_m$$

$$\pi = i \cdot \frac{RT}{V_1^0} \cdot x_2 = i C_M RT \cdot 10^3$$

где i – показатель увеличения (уменьшения) числа частиц вследствие диссоциации (ассоциации). Значение $i > 1$ свидетельствует о наличии процесса диссоциации, а $i < 1$ – об процесса ассоциации. Численное значение изотонического коэффициента позволяет для случая диссоциации вычислить степень диссоциации α :

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1}$$

и для случая ассоциации вычислить степень ассоциации β :

$$\beta = \frac{(1-i)v'}{v'-1}$$

где v – число частиц, получающихся из одной частицы при диссоциации; v' – число частиц, объединяющихся в одну при ассоциации.

Коллигативные свойства растворов используются для определения молярной массы растворенных веществ, а также для определения изменения состояния вещества в растворе по сравнению с чистым веществом.

3.2. Примеры решения задач

Пример 5. Давление насыщенного пара над раствором, содержащим 5 г едкого натра в 180 г воды, при 100 °С составляет $0,99 \cdot 10^5$ Па. Давление насыщенного пара над чистой водой при 100 °С составляет $1,01 \cdot 10^5$ Па. Определить состояние едкого натра в растворе.

Решение

Состояние едкого натра в растворе можно оценить по величине изотонического коэффициента i .

По закону Рауля:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = i \cdot x_2$$

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{(1,013 - 0,99) \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 0,0227$$

$$x_2 = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5 \text{ г} / 40 \text{ г/моль}}{5 \text{ г} / 40 \text{ г/моль} + 180 \text{ г} / 18 \text{ г/моль}} = 0,012$$

$$i = \frac{0,0227}{0,012} = 1,89$$

Полученное значение $i > 1$ указывает на наличие диссоциации NaOH. Кажущуюся степень диссоциации определим по уравнению:

$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{i-1}{z-1} = \frac{1,816-1}{2-1} = 0,816$$

По современным представлениям NaOH, как и все сильные электролиты, диссоциирован полностью, а отклонение i от 2 объясняется обычно отклонением состояния раствора от предельно разбавленного вследствие сильных взаимодействий ионов между собой и с растворителем.

3.3. Задачи для решения

89. Каково осмотическое давление 2 %-ного раствора хлорида бария в воде при температуре 47 °С, если известно, что плотность раствора 1,01 г/см³, а соль диссоциирована на 98 %? $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,978 \text{ г/см}^3$.

90. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия в воде, если известно, что 1,75 %-ный раствор этой соли в воде при температуре 27 °С имеет осмотическое давление 14,54 атм., а плотность раствора 1,01 г/см³. $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9965 \text{ г/см}^3$.

91. Осмотическое давление раствора глюкозы в воде при 10 °С равно 2,33 атм. Вычислить относительное понижение упругости пара раствора. $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9997 \text{ г/см}^3$.

92. Определить сколько граммов глицерина нужно прибавить к 100 г воды, чтобы получившийся раствор имел осмотическое давление 5,084 атм. $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$.

93. Считая моляльную и молярную концентрации практически одинаковыми, определить осмотическое давление водного раствора некоторой соли при $T=298 \text{ K}$, если температура его кристаллизации $-3 \text{ }^\circ\text{C}$ ($K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})=1,86 \text{ K}\cdot\text{кг/моль}$). $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9971 \text{ г/см}^3$. $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 6 \text{ кДж/моль}$.

94. В 293 мл воды растворено 7 г хлорида натрия; плотность раствора 1,008 г/см³. Определить осмотическое давление при температуре 33 °С, если кажущаяся степень диссоциации соли в воде 95 %. $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,995 \text{ г/см}^3$.

95. Определить концентрацию сульфата хрома (III) в воде и выразить ее всеми способами, если известно, что при температуре 17 °С раствор этой соли в воде (плотность 1,04 г/см³) имеет осмотическое давление 11,77 атм, а кажущаяся степень диссоциации соли – 97,5 %. $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9988 \text{ г/см}^3$.

96. Раствор хлорида натрия в воде изоосмотичен при температуре 7 °С с децимолярным водным раствором тростникового сахара. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия, если концентрация соли 0,052 моль/л.

97. Каково осмотическое давление 1,5 %-ного раствора хлорида кальция в воде, если плотность раствора 1,002 г/см³, температура составляет 57 °С, а соль диссоциирована на 98,5%? $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9845 \text{ г/см}^3$.

98. Каково относительное понижение упругости паров воды над водным раствором глицерина ($C_3H_5(OH)_3$), если при температуре $27\text{ }^\circ\text{C}$ осмотическое давление этого раствора $6,4 \cdot 10^5\text{ Па}$. $d_{H_2O} = 0,9965\text{ г/см}^3$.

99. Какова упругость паров воды над 1 %-ным раствором хлорида калия (плотность $1,005\text{ г/см}^3$) при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$, если давление насыщенного пара при этой температуре $55,32\text{ мм.рт.ст.}$. Известно также, что осмотическое давление раствора в этих условиях $6,65\text{ атм}$. $d_{H_2O} = 0,9922\text{ г/см}^3$.

100. Относительное понижение упругости пара над раствором тростникового сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) – 1 %. Определить осмотическое давление этого раствора при температуре $47\text{ }^\circ\text{C}$, если $d_{H_2O} = 0,9892\text{ г/см}^3$.

101. Относительное понижение упругости паров воды над раствором хлорида натрия при температуре $7\text{ }^\circ\text{C}$ равно 0,1 %. определить осмотическое давление этого раствора, если кажущаяся степень диссоциации соли составляет 95 %. $d_{H_2O} = 0,9998\text{ г/см}^3$.

102. При температуре $30\text{ }^\circ\text{C}$ упругости паров бензола и толуола над индивидуальными веществами соответственно равны $120,2$ и $36,7\text{ мм.рт.ст.}$. Определить общее давление пара над раствором и парциальные упругости компонентов, если раствор приготовлен смешением 100 г бензола (C_6H_6) и 100 г толуола ($C_6H_5CH_3$).

103. При температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ давление водяного пара равно $3,14\text{ кПа}$. Сколько глицерина ($C_3H_8O_3$) нужно растворить в 100 г воды, чтобы понизить давление пара на $0,132\text{ кПа}$?

104. Давление паров воды при температуре $10\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $1,216\text{ кПа}$. Определить давление паров 25 %-ного раствора сахара при той же температуре.

105. Какова должна быть массовая доля раствора сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в воде, чтобы давление паров над раствором было на 1 % ниже давления пара над водой.

106. Сколько граммов глицерина ($C_3H_8O_3$) нужно растворить в 90 г воды при $30\text{ }^\circ\text{C}$, чтобы понизить давление пара на $266,5\text{ Па}$? $p_1^0 = 4,24\text{ кПа}$.

107. Сколько граммов нафталина ($C_{10}H_8$) нужно растворить в 100 г бензола (C_6H_6) при $20\text{ }^\circ\text{C}$, чтобы понизить давление пара на $666,4\text{ Па}$? $p_{C_6H_6}^0 = 9954\text{ н/м}^2$.

108. Температура замерзания бензола $5,5\text{ }^\circ\text{C}$, а раствора, содержащего $0,2242\text{ г}$ камфары в $30,55\text{ г}$ бензола – $3,466\text{ }^\circ\text{C}$. определить молекулярную массу камфары, если $K_{кр}(C_6H_6) = 5,16\text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{ш}H_{C_6H_6}^0 = 1172,45\text{ кДж/моль}$

109. Температура кипения CS_2 равна $46,2^\circ\text{C}$. Раствор, содержащий $0,217$ г серы в $19,18$ г CS_2 кипит при $47,073^\circ\text{C}$. Определить, сколько атомов содержит молекула растворенной серы, если для CS_2 $K_{\text{эб}}=2,37$ К кг/моль.

110. Раствор, содержащий $0,506$ г HIO_3 в $22,84$ г. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, кипит при температуре $78,54^\circ\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации кислоты, если температура кипения спирта $78,40^\circ\text{C}$. $K_{\text{эб}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1,12$ К · кг/моль; $\Delta_{\text{пл}}\text{H}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = -42,18$ кДж/моль .

111. Определить, сколько граммов глицерина должно быть прибавлено к 100 г воды, чтобы получившийся раствор не замерзал до температуры -5°C . $K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ К · кг/моль; $\Delta_{\text{пл}}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6$ кДж/моль

112. При какой температуре закипит раствор соли в воде, если относительное понижение упругости пара этого раствора равно 1% . $K_{\text{эб}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$ К · кг/моль; $\Delta_{\text{исп}}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 4816$ Дж/моль.

113. Определить при какой температуре закипит раствор нитрата калия, если его осмотическое давление при температуре 3°C равно $1,5$ атм. Считать, что молярные и моляльные концентрации практически одинаковы. $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ г/см³; $\Delta_{\text{исп}}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 4816$ Дж/моль.

114. Если в 125 г расплава хлорида натрия растворить 31 г сульфата бария, то температура кристаллизации полученного раствора понизится на $37,2^\circ\text{C}$. Определить степень диссоциации BaSO_4 в расплаве. $K_{\text{кр}}(\text{NaCl}) = 19,7$ К · кг/моль, $T_{\text{пл}}(\text{NaCl}) = 1074$ К; $\Delta_{\text{пл}}\text{H}_{\text{NaCl}}^0 = 28,2$ кДж/моль.

115. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида калия в водном растворе, содержащем $0,2752$ г KCl в $23,50$ г воды, если понижение температуры кристаллизации составляет $0,563$ К. $K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ К · кг/моль ; $\Delta_{\text{пл}}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6$ кДж/моль.

116. Раствор, содержащий $0,171$ г H_2SO_4 в 100 г воды, замерзает при температуре $-0,054^\circ\text{C}$. Определить изотонический коэффициент. $\Delta_{\text{пл}}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6$ кДж/моль.

117. Какова концентрация (выраженная в массовых процентах) водного раствора глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), если он замерзает при -1°C . $K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ К · кг/моль ; $\Delta_{\text{пл}}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6$ кДж/моль.

4. Электропроводность растворов электролитов

4.1. Краткие теоретические сведения

Электрическая проводимость растворов вызывается подвижностью ионов, образующихся при диссоциации электролитов в полярных растворителях. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами. Как и все проводники, растворы электролитов характеризуются определенным сопротивлением. Электрическое сопротивление одно-

родного проводника любого вида прямо пропорционально его длине l (м) и обратно пропорционально его сечению S (м²):

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где ρ - удельное сопротивление, Ом·м.

Величина, обратная сопротивлению, называется электропроводностью:

$$W = \frac{1}{R}.$$

В электрохимии различают несколько видов электропроводности, однако при проведении кондуктометрических исследований ограничиваются использованием удельной и эквивалентной электропроводностей.

Удельная электропроводность представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho}.$$

Величина χ (Ом⁻¹·м⁻¹ = См·м⁻¹) представляет собой электропроводность единичного объема раствора (1 м³), помещенного между параллельными электродами единичной площади (1 м²), находящимися на единичном расстоянии (1 м).

Эквивалентная электропроводность представляет собой отношение удельной электропроводности к нормальной концентрации электролита:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C, \text{ экв./л}}.$$

Эквивалентная электропроводность (См·м²·эquiv.⁻¹) равна проводимости раствора, содержащего один эквивалент электролита, помещенного между параллельными электродами на расстоянии 1 м друг от друга.

При бесконечно большом разбавлении эквивалентная электропроводность стремится к своему наибольшему значению λ^∞ . В этом случае:

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty.$$

таким образом, предельная эквивалентная электропроводность равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей ионов (закон Кольрауша). Предельные эквивалентные электропроводности ионов приводятся в справочной литературе.

Отношение эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита к ее предельному значению λ^∞ называют коэффициентом электропроводности (эту величину еще называют «кажущейся степенью диссоциации»)

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}.$$

Отношение эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита к ее предельному значению λ^∞ представляет собой степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}.$$

4.2. Пример решения задачи

Пример 6. Удельная электропроводность раствора нитрата серебра составляет $9,47 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹, эквивалентная электропроводность этого раствора равна $94,7$ См·см²·эquiv.⁻¹. Определить молярную концентрацию раствора и коэффициент электро-

проводности, если электропроводность бесконечно разбавленного раствора $116,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$.

Решение. 1. Нормальную концентрацию раствора нитрата серебра определим по формуле:

$$C_N = \frac{\chi \cdot 10^3}{\lambda} = \frac{9,47 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{94,7} = 0,1 \text{ экв/л.}$$

Обменный эквивалент $\text{AgNO}_3 = 1$, следовательно $C_N = C_M = 0,1 \text{ моль/л}$.

2. Коэффициент электропроводности рассчитаем по уравнению (20):

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{94,7}{116,5} = 0,81.$$

3. Переведем концентрацию из моль/л в г/л по формуле:

$$C_{\text{г/л}} = MC_M = 36,5 \cdot 0,15 = 5,475 \text{ г/л.}$$

Пример 7. Удельная электропроводность раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ концентрацией $0,135 \text{ моль/л}$ равна $4,79 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные электропроводности H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ равны $349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $37,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Решение

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-}^0 = 349,8 + 37,2 = 387,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв.}$$

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{4,79 \cdot 10^{-2}}{0,135} = 3,55 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв.}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{3,55}{387,0} = 0,099$$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,009^2 \cdot 0,135}{1 - 0,009} = 1,15 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C = 1,24 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,24 \cdot 10^{-3} = 2,91$$

Пример 8. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18°C равна $2,540 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$. Удельная электропроводность воды $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$. Предельные электропроводности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18°C равны соответственно 55 и $66 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв.}$ Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде при 18°C в моль/л, считая соль полностью диссоциированной.

Решение

$$\chi_{\text{Ba}_2\text{CO}_3} = \chi_{\text{p-p}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 2,54 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-5} = 2,495 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$$

$$\lambda_{\text{BaCO}_3}^0 = \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{CO}_3^{2-}}^0 = 55 + 66 = 121 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв.} = 0,0121 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{экв.}$$

$$S = \frac{\chi}{\lambda_{\text{BaCO}_3}^0} = \frac{2,495 \cdot 10^{-3}}{1,21 \cdot 10^{-2}} = 0,206 \text{ экв./м}^3 = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

4.3. Задачи для решения

118. Удельная электропроводность раствора с массовой долей нитрата магния 5 % при 18 °С равна 4,38 См/м, а его плотность 1,038 г/см³. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. Эквивалентные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разведении соответственно равны 44,6 и 62,6 См·см²/экв.

119. Определить нормальность раствора CuSO₄, если его удельная электропроводность составляет 1,89·10⁻² См/см, а предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны 56,6 и 80,0 См·см²/экв. Кажущуюся степень диссоциации принять равной 99,5 %.

120. Определить молярную концентрацию раствора нитрата магния, если его удельная электропроводность составляет 4,4·10⁻¹ См/см, предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны 53 и 71,46 См·см²/экв., кажущаяся степень диссоциации составляет 59,1 %.

121. Определить молярную концентрацию раствора сульфата натрия, если его удельная электропроводность составляет 5,3·10⁻² См/см, предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны 50,1 и 80 См·см²/экв., кажущаяся степень диссоциации составляет 89,1 %.

122. Определить массовую долю хлорида кальция в растворе (d = 1,08 г/см³), если его удельная электропроводность составляет 1,14·10⁻¹ См/см, а предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны 59,5 и 76,35 См·см²/экв.. Кажущуюся степень диссоциации принять равной 99 %.

123. Определить массовую долю гидроксида калия в растворе (d = 1,14 г/см³), если его удельная электропроводность составляет 4,23·10⁻¹ См/см, предельная эквивалентная электропроводность раствора KOH равна 271,8 См·см²/экв., кажущаяся степень диссоциации равна 58,9 %.

124. Определить массовую долю хлорида натрия в растворе (d = 1,034 г/см³), если его удельная электропроводность составляет 6,72·10⁻² См/см, предельная эквивалентная электропроводность раствора NaCl равна 126,45 См·см²/экв., кажущаяся степень диссоциации равна 69,8 %.

125. Сопротивление раствора сульфата меди между электродами площадью 4 см² на расстоянии 7 см равно 230 Ом. Определить нормальную концентрацию данного раствора, если предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны 56,6 и 80,0 См·см²/экв. Кажущуюся степень диссоциации принять равной 99,8 %.

126. Определить массовую долю хлорида стронция в растворе (d = 1,0925 г/см³), если его удельная электропроводность составляет 8,86·10⁻² См/см, предельная эквивалентная электропроводность равна 135,75 См·см²/экв., кажущаяся степень диссоциации равна 69,8 %.

127. Эквивалентная электропроводность раствора серной кислоты плотностью 1,30 г/см³ при 18°С равна 70 См·см²/экв., удельная электропроводность составляет 0,736 См/см. Вычислить массовую долю серной кислоты в растворе.

128. Определить pH раствора иодоводородной кислоты, если при его предельная эквивалентная электропроводность равна 381,5 См·см²/экв., а удельная электропроводность 0,405 н. раствора 0,1332 См/см.

129. Для эквивалентной электропроводности амида азотной кислоты, растворённого в воде при 15 °С были получены следующие данные

С, моль/л	0,03	0,015	0,0075	0,00375	0,001875
λ, См·см ² /экв.	1,017	1,446	2,052	2,89	4,053

$\lambda^0(\text{H}^+) = 298 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{экв.}$, $\lambda^0(\text{Na}^+) = 39,9 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{экв.}$ и $\lambda^0(\text{NaNH}_2\text{O}_2) = 39 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{экв.}$ Определить константу равновесия для диссоциации амида азотной кислоты ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{H}^+ + \text{HN}_2\text{O}_2^-$).

130. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO₃ и AgNO₃ при 25 °C равна соответственно 149,9; 145,0 и 133,4 См·см²/экв. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25 °C?

131. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25 °C равна соответственно 425,0; 128,1 и 91,0 См·см²/экв. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25 °C?

132. Удельная электропроводность 4% водного раствора H₂SO₄ при 18 °C равна 0,168 См/см, плотность раствора 1,026 г/см³. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.

133. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25 °C равна $2,28 \cdot 10^{-4}$ См/м, а удельная электропроводность воды $1,16 \cdot 10^{-4}$ См/м. Рассчитайте растворимость AgCl в воде при 25 °C в моль/л.

134. Удельная электропроводность водного раствора KI равна 89,00 См/м, а раствора KCl той же концентрации 186,53 См/м. Удельная электропроводность раствора, содержащего обе соли, равна 98,45 См/м. Рассчитайте долю KCl в растворе

135. Эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25 °C равна 109,9 См·см²/моль при концентрации $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 106,1 См·см²/моль при концентрации $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какова эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?

136. Эквивалентная электропроводность водного раствора слабой одноосновной кислоты при 25 °C равна 16,0 См·см²/моль при концентрации $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 48,4 См·см²/моль при концентрации $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении и константу диссоциации кислоты.

137. Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1,79 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте концентрацию NH₄OH, при которой степень диссоциации равна 0,01, и эквивалентную электропроводность раствора при этой концентрации.

138. Эквивалентная электропроводность $1,59 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора уксусной кислоты при 25 °C равна 12,77 См·см²/моль. Рассчитайте константу диссоциации кислоты и pH раствора.

139. Константа диссоциации масляной кислоты C₃H₇COOH равна $1,74 \cdot 10^{-5}$. Эквивалентная электропроводность раствора при разведении 1024 л/моль равна 41,3 См·см²/моль. Рассчитайте степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении.

140. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония C₂H₅NH₃OH при бесконечном разведении равна 232,6 См·см²/моль. Рассчитайте константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации и концентрацию ионов гидроксила в растворе при разведении 16 л/моль, если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна $1,312 \cdot 10^{-3}$ См/см.

141. Растворимость гексацианоферрата (II) кобальта (II) определяли методом прямой кондуктометрии. При 25 °C насыщенный раствор соли имеет удельную электропроводность $2,06 \cdot 10^{-2}$ См/см, удельная электропроводность воды составила $1,16 \cdot 10^{-2}$ См/см. Предельные эквивалентные электропроводности Co²⁺ и Fe(CN)₆⁴⁻ равны 43 и 111 См·см²/экв. соответственно. Вычислить растворимость соли.

142. По зависимости эквивалентной электропроводности хлората серебра от концентрации определить его эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении

C, мэкв./л	1,0256	1,3694	2,9782	3,2500
λ , См·см ² /экв.	123,43	122,94	121,14	120,95

143. Какое заключение может быть сделано о полноте диссоциации перхлората кадмия в разбавленном водном растворе при 25 °С из приведённых ниже данных по его эквивалентной электропроводности

C, экв./л	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02	0,01	0,005	0,001
λ , См·см ² /экв.	92,64	94,21	96,22	98,93	103,3	107,15	110,45	115,74