

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель программы
аспирантуры
профессор О.В. Черемисина

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО
ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
В РАСТВОРАХ

Область науки:	1. Естественные науки
Группа научных специальностей:	1.4 Химические науки
Научная специальность:	1.4.4. Физическая химия
Отрасли науки:	Технические
Форма освоения программы аспирантуры:	очная
Срок освоения программы аспирантуры:	4 года
Составитель:	д.т.н., доц. Литвинова Т.Е.

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Изучение дисциплины **«Межмолекулярное взаимодействие в растворах»** предполагает

формирование у аспирантов

- знаний в области современных тенденций и методов физико-химического описания и моделирования процессов, протекающих с участием растворов (истинных, коллоидных);

- современного научного мировоззрения, развитие творческого естественнонаучного мышления, овладение современными методами научных исследований в области химии растворов;

- представлений и практического опыта физико-химических расчетов, необходимых для предсказания направления протекания химических реакций;

- навыков практического применения расчетов и экспериментального исследования физико-химических параметров процессов в растворах различного агрегатного состояния и природы.

Самостоятельная работа направлена на углубление и закрепление знаний, полученных на лекциях и практических занятиях, а также выработку навыков самостоятельного приобретения новых, дополнительных знаний, подготовку к предстоящим учебным занятиям и промежуточному контролю.

Самостоятельная работа – обязательная и неотъемлемая часть учебной работы аспиранта, направленная на:

- систематизацию, закрепление, углубление и расширение полученных теоретических знаний и практических умений;

- формирование умений использовать различные информационные источники: нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;

- развитие познавательных способностей, творческой инициативы, ответственности и организованности;

- развитие исследовательских умений;

- приобретение навыков в преподавательской деятельности

В результате изучения дисциплины обучающийся должен демонстрировать способность и готовность

– в научно-исследовательской деятельности в области химии и смежных наук

критически анализировать и оценивать современные технические и научные достижения, в том числе в междисциплинарных областях; соблюдать правила международного научного общения и сотрудничества, принципы академической этики и личной ответственности ученого;

– в преподавательской деятельности в области химии и смежных наук

проводить основные виды учебных занятий в рамках своей специальности; соблюдать правила и нормы педагогической этики и личной ответственности преподавателя; планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития в педагогическом, общетехническом, общенаучном и социальном контекстах.

Самостоятельная работа по дисциплине **«Межмолекулярное взаимодействие в растворах»** включает подготовку к экспериментальным и теоретическим работам и изучение дополнительных материалов. В методических указаниях описываются действия, которые необходимо выполнить в рамках самостоятельной работы.

1. ТЕМАТИКА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Тематика самостоятельной работы
1	Обобщенные теории электролитов	Физико-химическое описание и моделирование неводных систем
2	Межчастичные взаимодействия в растворах	Современные методы экспериментального определения строения растворов; основные экспериментальные методики
3	Теории активности в растворах электролитов	Современные методы моделирования коэффициентов активности
4	Коэффициенты активности в неводных средах	Современные методы экспериментального определения коэффициентов активности

Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. При первом чтении следует стремиться к получению общего представления об излагаемых вопросах, а также отмечать трудные или неясные моменты. При повторном изучении темы необходимо освоить все теоретические положения и подходы к решению практических задач.

Для более эффективного запоминания и усвоения изучаемого материала, полезно иметь рабочую тетрадь (можно использовать лекционный конспект) и заносить в нее основные понятия, новые незнакомые термины и названия, математические зависимости и их выводы и т.п. Весьма целесообразно пытаться систематизировать учебный материал, проводить обобщение разнообразных фактов, сводить их в таблицы. Такая методика облегчает запоминание и уменьшает объем конспектируемого материала.

Изучая курс, полезно обращаться и к предметному указателю в конце книги и к глоссарию (словарю терминов). Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к промежуточной аттестации.

2. ПОДГОТОВКА К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

Основная цель практических занятий – связать теоретические знания с практической деятельностью. Практические занятия чередуют развитие навыков выполнения экспериментальных и теоретических исследований. При выполнении исследований аспирант подготавливает отчет.

№ п/п	Наименование разделов	Тематика практических занятий
1	Обобщенные теории электролитов	Расчеты ионной силы раствора
2	Межчастичные взаимодействия в растворах	Расчеты кислотности растворов электролитов
3	Теории активности в растворах электролитов	Расчеты равновесий при гидролизе
4	Коэффициенты активности в неводных средах	Расчет равновесий растворимости

Аспиранты должны приходиться на практическое занятие заранее подготовленными. При подготовке к экспериментальным исследованиям необходимо ознакомиться с методическими указаниями к их выполнению и уяснить:

- цель работы;
- содержание работы;
- правила техники безопасности;
- порядок выполнения работы;
- результаты, которые должны быть получены в процессе выполнения работы;
- требования к отчету по работе.

Перед выполнением экспериментальных исследований аспиранты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных.

После получения допуска аспиранты приступают к выполнению экспериментов. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в протокол. Он должен быть выполнен по возможности аккуратно, в протокол необходимо занести используемое оборудование, реактивы, все экспериментальные данные, концентрации использованных растворов и др. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю. Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Исправления, подтирки, корректор в протоколе не допускаются. Новые измерения должны заноситься ниже прежних и опять подписываться преподавателем. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается, а работа выполняется вновь.

3. РЕКОМЕНДАЦИИ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

Отчет по практическому занятию вместе с протоколом сдается преподавателю не позднее начала следующего занятия. Отчет должен быть оформлен в соответствии с индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе и должен содержать следующие части:

1. Название работы.
2. Краткое описание сущности работы (со ссылками на литературные источники)
2. Цель работы.
3. Перечисление оборудования, реагентов, иных источников
4. Ход эксперимента или краткое описание методики теоретических исследований.
5. Экспериментальные данные или исходные данные для моделирования.
6. Обработка экспериментальных данных или собственно моделирование процесса.
7. Вывод.

Текст и его размещение на странице

Отчёт выполняют на листах формата А4 (размером 297x210 мм). Допускается как односторонняя, так и вухсторонняя печать. Поля рекомендуется устанавить верхнее, нижнее – 2 см, правое – 1,5 см, левое – 2,5 или 3 см. Основной шрифт текста – Times New Roman, размер 12 или 14 пт, начертание обычное. Выравнивание текста – по ширине страницы, междустрочный интервал – полуторный. Абзацы в тексте начинают отступом, равным 1,25 см.

Разделы, подразделы и пункты

Текст документа делится на разделы и подразделы. Разделы должны иметь порядковые номера в пределах всего документа, обозначенные арабскими цифрами. Номер подраздела состоит из номеров раздела и подраздела, разделённых точкой. Разделы и подразделы должны иметь заголовки, которые чётко и кратко отражают содержание разделов и подразделов. Заголовки начинаются с прописной буквы без точки в конце и без подчёркиваний. Разделы и подразделы могут содержать отдельные пункты, которые нумеруют по той же схеме, что и подразделы. Пункты названий как правило не имеют.

Пример формирования раздела, подраздела и пунктов выполнения эксперимента

3 Выполнение работы

3.1 Приготовление рабочего раствора соли железа

3.1.1 В маркированный химический стакан отобрать порцию стандартного раствора соли железа объемом около 10 мл.

3.1.2 Из химического стакана в мерную колбу объемом 200 мл мерной пипеткой вместимостью 5 мл отобрать 5 мл стандартного раствора соли железа.

3.1.3 Довести уровень жидкости в мерной колбе дистиллированной водой до метки.

3.1.4 Закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, переворачивая мерную колбу не менее 40 раз.

Формулы

Формулой считают любую последовательность, состоящую не менее, чем из двух символов, которая не является словом в каком-либо языке. Для раписей формул рекомендовано применять встроенные в Microsoft Office редакторы формул. Размер символов в формулах должен соответствовать размеру основного шрифта. Непосредственно под формулой приводят пояснения символов и числовых коэффициентов. Обычно латинские буквы в формулах выделяют курсивом. Каждую формулу записывают на новой строке.

Пример.

Концентрацию катиона металла в растворе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_T V_T}{V_a},$$

где C_T – концентрация трилона Б (0,05 моль/л); V_T – эквивалентный объем трилона Б, мл; V_a – объем пробы, взятый для определения концентрации катиона металла, мл, $V_a = 5$ мл.

Формулы в тексте при необходимости нумеруют. Нумерация может быть сквозная.

Таблицы

Таблицы используют для записи первичных результатов эксперимента, при обработке результатов эксперимента, при систематизации сведений и т.п.

При необходимости таблицы нумеруют. Удобно использовать сквозную нумерацию. Формат шрифта таблицы обычно соотносится с основным текстом. При переносе таблиц на следующую страницу повторяют «головку» таблицы. Таблицы рекомендуется снабжать заголовками, отражающими назначение и содержание таблицы

Пример оформления таблицы

Таблица 1 – Основные сведения о проведении эксперимента

Масса навески угля g, г	
Наименование слабой кислоты	
Химическая формула слабой кислоты	
Ориентировочная концентрация слабой кислоты, моль/л	

Концентрация раствора щелочи $C_{(\text{NaOH})}$, экв./л

Объем аликвоты слабой кислоты V_a , мл

Таблица 2 – Результаты титрования проб

№ колбы	Время, мин.	V_{NaOH} , мл	№ колбы	Время, мин.	V_{NaOH} , мл
1	0	21,2	6	15	19,2
2	3	20,4	7	18	19
3	6	19,9	8	21	18,8
4	9	19,7	9	24	18,6
5	12	19,5	10	27	18,6
			11	30	18,6

Рисунки

Количество иллюстраций должно быть достаточным для пояснения текста. Иллюстрации должны находиться после абзаца с первым упоминанием о рисунке. Рисунки нумеруют. Удобно использовать сквозную нумерацию рисунков. Каждый рисунок должен иметь название или подрисуночную подпись, которая кратко отражает содержание рисунка. При наличии нескольких зависимостей на рисунке принято использовать «легенду», располагаемую непосредственно на рисунке или рядом с ним. Если рисунок предполагает аппроксимацию графических зависимостей, то в некоторых случаях допустимо располагать уравнения аппроксимации непосредственно на рисунке.

Пример оформления рисунка

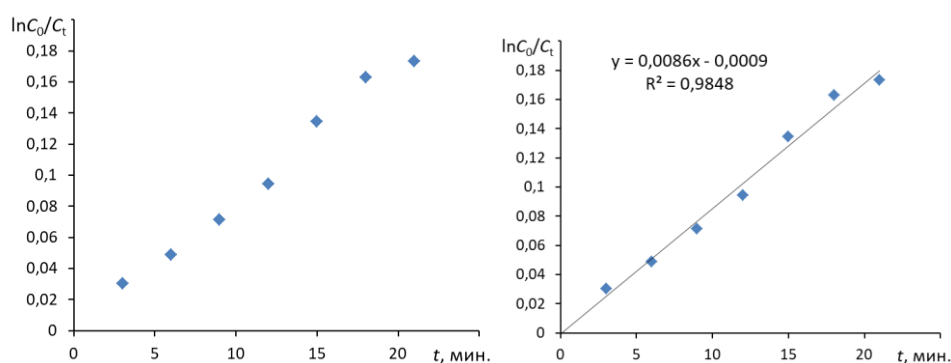


Рисунок 1 – Построение графической зависимости в предположении внешней диффузии и её обработка.

Проверка отчёта

Преподаватель проверяет отчет и может вернуть его для исправления ошибок либо для переделки работы. Возврат отчета на исправление допускается не более двух раз и только в течение месяца со дня выполнения работы. По истечении этого срока, если отчет не принят, работа подлежит переделке с новым персональным заданием. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического и практического материала по защищаемой работе.

4. РЕКОМЕНДОВАННЫЙ ПРАКТИКУМ

4.1. РАСЧЁТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. По данным эксперимента получают концентрации компонентов раствора.

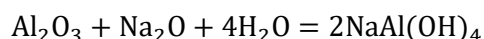
Например, состав раствора выщелачивания боксита выражен через массовые доли компонентов в пересчёте на оксиды

Na ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	H ₂ O, %
1,4	0,11	98,49
3,62	0,41	95,97
6,85	1,14	92,01
10,07	2,03	87,9
12,94	2,99	84,07
15,16	4,24	80,6
16,81	5,35	77,84
18,24	6,67	75,08
19,32	8,29	72,39
20,11	9,77	70,12

2. При необходимости пересчитывают концентрацию от полученной по данным опыта в моль/кг или мольные доли (без разницы)

В примере состав раствора дан в массовых долях оксидов, поэтому следует выполнить пересчёт концентрации на реальные компоненты раствора – Na⁺, OH⁻, Al(OH)₄⁻. Часть общей воды, указанной как её массовая доля перераспределится по формам существования.

Для расчёта количества воды, приходящегося на гидроксокомплекс алюминия, можно воспользоваться равновесием

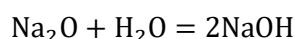


из которого следует, что

$$n_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^{\text{H}_2\text{O}} = 4n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$n_{\text{NaAl}(\text{OH})_4}^{\text{Na}_2\text{O}} = 2n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Для расчёта количества воды, формирующей OH⁻ годится равновесие



из которого следует, что

$$n_{\text{NaOH}}^{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{NaOH}}^{\text{Na}_2\text{O}}$$

Количество вещества оксида натрия, образующего избыток щелочи, является разницей общего оксида натрия и оксида натрия, формально связанного с алюминатным комплексом

$$n_{\text{NaOH}}^{\text{Na}_2\text{O}} = n_{\text{Na}_2\text{O}} - n_{\text{NaAl}(\text{OH})_4}^{\text{Na}_2\text{O}}$$

Количество воды, как растворителя рассчитывают по разности

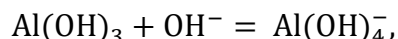
$$n_{\text{p-ль}}^{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{NaOH}}^{\text{H}_2\text{O}}$$

Пример расчёта показан на рисунке

n Al(OH) ₄	n(Na)	n(Na/NaAl(OH) ₄)	n(Na/NaOH)	n(H ₂ O)	n(H ₂ O/Al)	n(H ₂ O/NaOH)	n(H ₂ O-р-ль)	mp-ль, кг
0,002	0,045	0,002	0,043	5,472	0,004	0,022	5,446	0,098
0,008	0,117	0,008	0,109	5,332	0,016	0,054	5,261	0,095
0,022	0,221	0,022	0,199	5,112	0,045	0,099	4,968	0,089
0,040	0,325	0,040	0,285	4,883	0,080	0,143	4,661	0,084
0,059	0,417	0,059	0,359	4,671	0,117	0,179	4,374	0,079
0,083	0,489	0,083	0,406	4,478	0,166	0,203	4,109	0,074
0,105	0,542	0,105	0,437	4,324	0,210	0,219	3,896	0,070
0,131	0,588	0,131	0,458	4,171	0,262	0,229	3,681	0,066
0,163	0,623	0,163	0,461	4,022	0,325	0,230	3,466	0,062
0,192	0,649	0,192	0,457	3,896	0,383	0,229	3,284	0,059

3. Составляют формулу расчёта концентрационной константы равновесия

При растворении гидроксида алюминия в щелочи протекает реакция



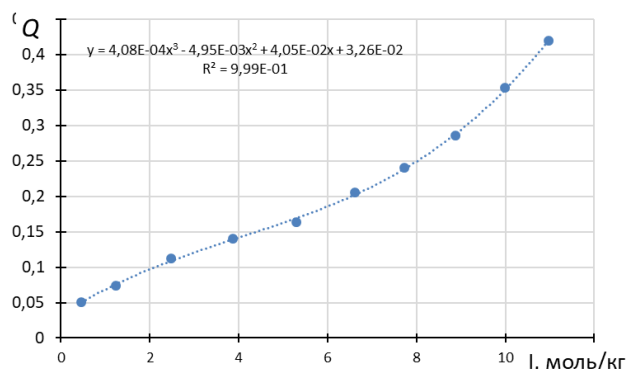
для которой нетрудно составить константу равновесия (концентрационную).

4. Рассчитывают концентрационную константу равновесия и ионную силу раствора.

При расчёте ионной силы раствора следует учесть все ионные составляющие раствора: Na⁺, OH⁻, Al(OH)₄⁻.

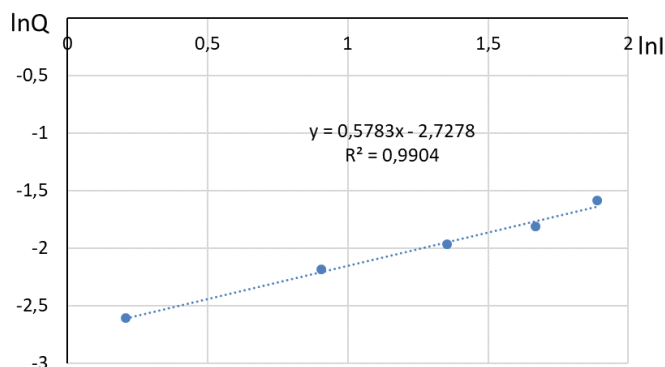
cAl(OH) ₄	c(Na)	c(OH)	I	Q	lnI	lnQ
0,022	0,461	0,439	0,46	0,05	-0,775	-2,993
0,085	1,233	1,148	1,23	0,07	0,210	-2,605
0,250	2,471	2,221	2,47	0,11	0,905	-2,184
0,474	3,872	3,397	3,87	0,14	1,354	-1,969
0,745	5,302	4,557	5,30	0,16	1,668	-1,812
1,124	6,613	5,488	6,61	0,20	1,889	-1,586
1,496	7,732	6,237	7,73	0,24	2,045	-1,428
1,974	8,881	6,907	8,88	0,29	2,184	-1,252
2,605	9,989	7,384	9,99	0,35	2,301	-1,042
3,241	10,975	7,734	10,97	0,42	2,396	-0,870

5. Строят зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора.



Наличие перегиба на полученной зависимости указывает на изменение механизма процесса, начиная с ионной силы раствора равной 7,73. Для описания реакции формирования гидроксокомплекса алюминия выбран диапазон данных с ионной силой раствора от 1,23 до 6,61. При большей концентрации щелочи и ионной силе раствора вероятно образование димерных форм алюминия или ионных пар. При меньшей ионной силе раствора и меньшей концентрации щелочи состав раствора тоже не вполне однозначен.

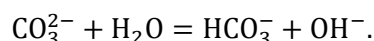
6. Переходят к логарифмическим координатам



Пересчётом на нулевую ионную силу раствора получают значение термодинамической константы равновесия.

4.2. 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	$\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{HCO}_3^-, \text{aq}$	OH^-, aq
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-676,64	-285,83	-691,28	-230,02
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	-527,60	-237,23	-586,56	-157,35

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

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

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

$$\ln K_{h_1}^{298} = -\frac{\Delta_{h_1} G_{298}^0}{RT} = -\frac{20920}{8,31 \cdot 298} = -8,45; K_{h_1}^{298} = e^{\ln K_{h_1}^{298}} = e^{-8,45} = 2,15 \cdot 10^{-4}.$$

Пример вычислений в Microsoft excel

	CO3(2-)	+	H2O	=	HCO3(-)	+	OH(-)	drX	K	CO	IO
dfH298	-676,64		-285,83		-691,28		-230,02	41,17	2,15E-04	0,01	0,03
dfG298	-527,6		-237,23		-586,56		-157,35	20,92			
	CO										
	-CO*β				+CO*β		+CO*β				
	CO-CO*β				+CO*β		+CO*β				

5. Для выбранного значения ионной силы раствора вычислить коэффициенты активности

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

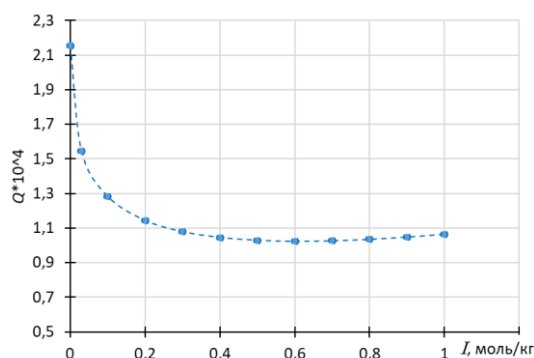
6. Вычислить произведение коэффициентов активности
Для рассматриваемого примера:

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

7. Вычислить концентрационную константу равновесия Q

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

8. Построить зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора



При росте ионной силы раствора происходит уменьшение концентрационной константы равновесия. Выход на практически постоянное значение связан с потерей адекватности модели Дебая и Хюккеля при ионной силе раствора более 0,5-0,6 моль/кг.

9. По величине концентрационной константы равновесия вычисляют $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{Q \cdot [\text{X}]}$$

или $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{Q \cdot [\text{X}]},$$

где $[\text{X}]$ – концентрация того иона, который вступает в реакцию гидролиза, моль/кг; концентрацию гидролизующегося иона определяют по концентрации соли с учётом материального баланса реакции электролитической диссоциации.

10. Рассчитывают значение активности H^+

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$$

или OH^-

$$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-].$$

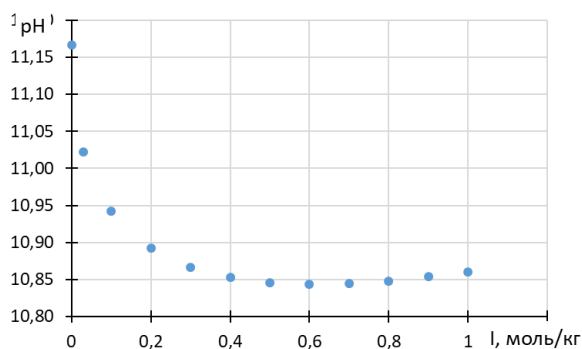
11. Вычислить pH по величине активности H^+

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

или OH^-

$$\text{pH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-}.$$

12. Построить график зависимости pH раствора от ионной силы раствора

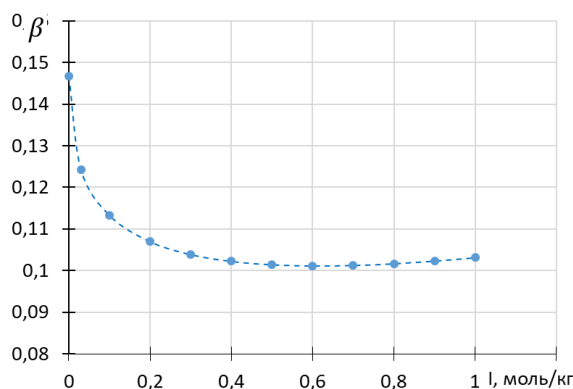


13. Вычисляют степень гидролиза

$$\beta = \sqrt{\frac{Q}{[X]}}$$

где $[X]$ – концентрация того иона, который вступает в реакцию гидролиза, моль/кг; концентрацию гидролизующегося иона определяют по концентрации соли с учётом материального баланса реакции электролитической диссоциации.

14. Построить график зависимости степени гидролиза от ионной силы раствора.



15. Пример расчёта в Microsoft excel

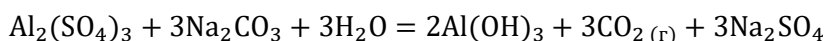
I	lgγ(1)	lgγ(2)	lgγ(3)	γ(1)	γ(2)	γ(3)	Гγ	Q = K/Гγ	β	[OH(-)]	a(OH-)	pH	
0				1						1,47E-01	1,47E-03	1,47E-03	11,17
0,03	-0,072	-0,289		0,847	0,514		1,395	1,54E-04	1,24E-01	1,24E-03	1,05E-03	11,02	
0,1	-0,112	-0,449		0,772	0,355		1,677	1,28E-04	1,13E-01	1,13E-03	8,75E-04	10,94	
0,2	-0,137	-0,549		0,729	0,283		1,881	1,14E-04	1,07E-01	1,07E-03	7,80E-04	10,89	
0,3	-0,150	-0,600		0,708	0,251		1,994	1,08E-04	1,04E-01	1,04E-03	7,36E-04	10,87	
0,4	-0,157	-0,627		0,697	0,236		2,059	1,05E-04	1,02E-01	1,02E-03	7,13E-04	10,85	
0,5	-0,160	-0,641		0,691	0,229		2,092	1,03E-04	1,01E-01	1,01E-03	7,01E-04	10,85	
0,6	-0,161	-0,646		0,690	0,226		2,103	1,02E-04	1,01E-01	1,01E-03	6,98E-04	10,84	
0,7	-0,161	-0,644		0,690	0,227		2,098	1,03E-04	1,01E-01	1,01E-03	6,99E-04	10,84	
0,8	-0,159	-0,637		0,693	0,231		2,082	1,03E-04	1,02E-01	1,02E-03	7,05E-04	10,85	
0,9	-0,156	-0,626		0,697	0,237		2,056	1,05E-04	1,02E-01	1,02E-03	7,14E-04	10,85	
1	-0,153	-0,612		0,703	0,244		2,023	1,06E-04	1,03E-01	1,03E-03	7,25E-04	10,86	

4.3. РАСЧЁТ СОСТАВА РАСТВОРА ПОСЛЕ ВЗАИМНОГО УСИЛЕНИЯ ГИДРОЛИЗА

К 30 л раствора с массовой долей сульфата алюминия 15 % плотностью 1,16 г/см³ прибавили 27 л раствора с массовой долей карбоната натрия с массовой долей 10 %, плотностью 1,12 г/см³. Составить материальный баланс и вычислить объём выделившегося газа (н.у.), массу осадка, состав конечного раствора в массовых долях и моль/кг, рН конечного раствора при обычных условиях а) в приближении идеального раствора и б) для неидеального раствора.

Решение

1. Составляют уравнение реакции усиления гидролиза



2. Расчёт количества вещества реагентов

2.1. Сульфат алюминия

$$m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{p-p}} = d_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{p-p}} \cdot V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{p-p}} = 1,16 \cdot 30 \cdot 10^3 = 34,80 \text{ кг};$$

$$m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^i = \frac{\omega_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{p-p}}}{100} \cdot m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{p-p}} = \frac{15}{100} \cdot 34,80 = 5,22 \text{ кг};$$

$$n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^i = \frac{m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^i}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} = \frac{5\,220}{342} = 15,26 \text{ моль};$$

$$m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{p-p}} - m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^i = 34,80 - 5,22 = 29,58 \text{ кг}$$

2.2. Карбонат натрия

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{p-p}} = d_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{p-p}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{p-p}} = 1,12 \cdot 27 \cdot 10^3 = 30,24 \text{ кг};$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{p-p}}}{100} \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{p-p}} = \frac{10}{100} \cdot 30,24 = 3,02 \text{ кг};$$

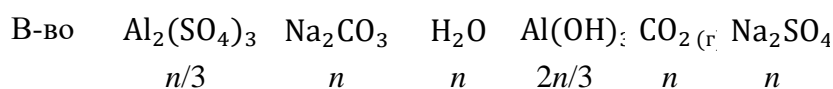
$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{3\,020}{106} = 28,50 \text{ моль};$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{p-p}} - m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 30,24 - 3,02 = 27,22 \text{ кг}.$$

3. Материальный баланс реакции. Для реакции со всем количеством вещества сульфата алюминия требуется карбоната натрия

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{теор}} = 3n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^i = 3 \cdot 15,26 = 45,78 \text{ моль} > n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 28,50 \text{ моль}.$$

Сульфат алюминия находится в избыточном количестве по отношению к карбонату натрия, дальнейшие вычисления выполняют по веществу в недостатке, т.е. по карбонату натрия:



4. Расчёт продуктов реакции

4.1. Остаток сульфата алюминия

$$\begin{aligned} n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^k &= n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^i - n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^r = n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^i - \frac{1}{3}n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \\ &= 15,26 - \frac{1 \cdot 28,50}{3} = 5,76 \text{ моль}. \end{aligned}$$

4.2. Баланс воды

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^i = m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{H}_2\text{O}} = 29,58 + 27,22 = 56,80 \text{ кг};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^i = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^i}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{56\,800}{18} = 3\,155,6 \text{ моль};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^k = n_{\text{H}_2\text{O}}^i - n_{\text{H}_2\text{O}}^r = n_{\text{H}_2\text{O}}^i - n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} =$$

$$= 3\,155,6 - 28,50 = 3\,127,10 \text{ моль.}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^k = n_{\text{H}_2\text{O}}^k \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 3\,127,10 \cdot 18 = 56,29 \text{ кг.}$$

4.3. Осадок гидроксида алюминия

$$n_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{2}{3} n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2 \cdot 28,50}{3} = 19,00 \text{ моль.}$$

$$m_{\text{Al(OH)}_3} = n_{\text{Al(OH)}_3} \cdot M_{\text{Al(OH)}_3} = 19,00 \cdot 78 = 1\,482,0 \text{ г} = 1,48 \text{ кг.}$$

4.4. Объём углекислого газа, приведённый к нормальным условиям

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 28,50 \text{ моль;}$$

$$V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \cdot V_M = 28,50 \cdot 22,4 = 638,40 \text{ л.}$$

4.5. Количество сульфата натрия

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 28,50 \text{ моль.}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 28,50 \cdot 142 = 4\,047 \text{ г} = 4,05 \text{ кг.}$$

4.6. Пример расчёта в Microsoft excel

по Al ₂ (SO ₄) ₃ :	n		3n		3n	2n	3n	3n			
	Al ₂ (SO ₄) ₃	+	3Na ₂ CO ₃	+	3H ₂ O	=	2Al(OH) ₃	+	3CO ₂	+	3Na ₂ SO ₄
Vp-p, L	30		27								
dp-p, g/ml	1,16		1,12								
mp-p, kg	34,8		30,24								
w, %	15		10								
mi, kg	5,22		3,024		56,796			Vm, l/mol			
M, g/mol	342		106		18		78	22,4		142	
ni, mol	15,263		28,528		3155,333		0	0		0	
по недостатку	n/3		n		n		2*n/3	n		n	
nr, mol	-9,509		-28,528		-28,528		19,019	28,528		28,528	
nk, mol	5,754		0,000		3126,805		19,019	28,528		28,528	
mk, kg	1,97				56,28		1,48	V=	639,03	L	4,05

5. Расчёт состава конечного раствора.

В растворе после реакции будут находиться сульфат алюминия (остаток), вода и сульфат натрия. Концентрацию растворённых веществ вычисляют в моляльных единицах

$$C_i = \frac{n_i}{m_{\text{р-ль, кг}}};$$

концентрация сульфата алюминия (остаток)

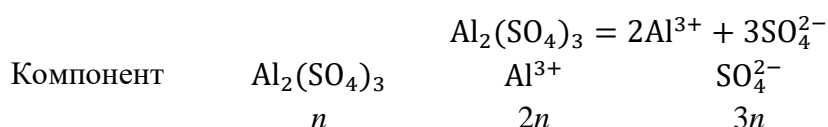
$$C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^k}{m_{\text{H}_2\text{O}}^k} = \frac{5,76}{56,29} = 0,10 \text{ моль/кг;}$$

концентрация сульфата натрия

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}^k} = \frac{28,50}{56,29} = 0,51 \text{ моль/кг.}$$

6. Расчёт ионной силы конечного раствора

6.1. Материальный баланс реакции электролитической диссоциации сульфата алюминия



6.2. Материальный баланс реакции электролитической диссоциации сульфата натрия

	C	$2C$	$3C$
		$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	
Компонент	Na_2SO_4	Na^+	SO_4^{2-}
	n	$2n$	n
	C	$2C$	C

6.3. По значению моляльной концентрации сульфата алюминия и сульфата натрия вычисляют величину ионной силы раствора

$$I = 0,5 \cdot \sum(C_i z_i^2)$$

$$I = 0,5 \cdot ([\text{Al}^{3+}] \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + [\text{Na}^+] \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2);$$

$$I = 0,5 \cdot [2C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot 3^2 + 2C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 1^2 + (3C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \cdot (-2)^2];$$

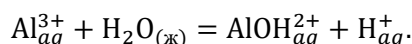
$$I = 0,5 \cdot (18 \cdot 0,10 + 2 \cdot 0,51 + (3 \cdot 0,10 + 0,51) \cdot 4) = 3,03 \text{ моль/кг.}$$

6.4. Пример расчёта состава и ионной силы конечного раствора в Microsoft excel

Состав конечного раствора				
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Na_2SO_4		$3\text{H}_2\text{O}$
ni	5,754	28,528	мр-ль, kg=	56,282
Ci, mol/kg	0,102	0,507		
ion	$[\text{Al}^{3+}] = 2C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$	$[\text{SO}_4^{2-}] = 3C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) + C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$[\text{Na}^+] = 2C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	
	0,204	0,814		1,014
	$I = 3,054$	$I = 0,5 \cdot ([\text{Al}^{3+}] \cdot 3^2 + [\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2)$		

7. Расчёт гидролиза сульфата алюминия

7.1. Уравнение гидролиза



7.2. Составляют термодинамическую константу равновесия; для разбавленных растворов $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$:

$$K_{h1} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{AlOH}^{2+}}}{a_{\text{Al}^{3+}}};$$

$$K_{h1} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{AlOH}^{2+}} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{AlOH}^{2+}}}{\gamma_{\text{Al}^{3+}} \cdot C_{\text{Al}^{3+}}}$$

7.3. Получают уравнения для концентрационной константы равновесия

$$Q = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{AlOH}^{2+}}}{C_{\text{Al}^{3+}}};$$

и произведения коэффициентов активности

$$\Pi_\gamma = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{AlOH}^{2+}}}{\gamma_{\text{Al}^{3+}}}$$

7.4. Справочные данные

Компонент	Al_{aq}^{3+}	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	AlOH_{aq}^{2+}	H_{aq}^+
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	-489,80	-237,23	-698,52	0

7.5. По закону Гесса вычисляют изменение энергии Гиббса реакции при температуре 25 °С

$$\begin{aligned}\Delta_{h_1} G_{298}^0 &= [\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_{aq}^+) + \Delta_f G_{298}^0(\text{AlOH}_{aq}^{2+})] - \\ &- [\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{Al}_{aq}^{3+})] = \\ &= [0 + (-698,52)] - [(-237,23) + (-489,80)] = 28,51 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

7.6. Рассчитывают значение термодинамической константы гидролиза карбонат-иона по первой ступени при температуре 25 °С

$$\ln K_{h_1}^{298} = -\frac{\Delta_{h_1} G_{298}^0}{RT} = -\frac{28\,510}{8,31 \cdot 298} = -11,51;$$

$$K_{h_1}^{298} = e^{\ln K_{h_1}^{298}} = e^{-11,51} = 1,00 \cdot 10^{-5}.$$

7.7. Пример расчёта в Microsoft excel

Гидролиз Al2(SO4)3										
	Al(3+)	+	H2O	=	AlOH(2+)	+	H(+)	drG298	lnK298	K298
dfG298	-489,8		-237,23		-698,52		0	28,51	-11,51	1,00E-05

7.8. Вычисляют концентрационную константу равновесия.

7.8.1. Если ионная сила раствора позволяет воспользоваться уравнением Дебая и Хюккеля

1) Вычисляют коэффициенты активности ионов

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

для иона водорода

$$\lg \gamma_{\text{H}^+} = -0,51 \cdot (+1)^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{3,03}}{1 + \sqrt{3,03}} - 0,2 \cdot 3,03 \right) = -0,015;$$

гидроксоалюминат-иона

$$\lg \gamma_{\text{AlOH}^{2+}} = -0,51 \cdot (+2)^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{3,03}}{1 + \sqrt{3,03}} - 0,2 \cdot 3,03 \right) = -0,06;$$

иона алюминия

$$\lg \gamma_{\text{Al}^{3+}} = -0,51 \cdot (+3)^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{3,03}}{1 + \sqrt{3,03}} - 0,2 \cdot 3,03 \right) = -0,135.$$

2) Вычисляют величину произведения коэффициентов активности

$$\gamma_{\text{H}^+} = 10^{\lg \gamma_{\text{H}^+}} = 10^{-0,015} = 0,97;$$

$$\gamma_{\text{AlOH}^{2+}} = 10^{\lg \gamma_{\text{AlOH}^{2+}}} = 10^{-0,06} = 0,87;$$

$$\gamma_{\text{Al}^{3+}} = 10^{\lg \gamma_{\text{Al}^{3+}}} = 10^{-0,135} = 0,73;$$

$$\text{П}\gamma = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{AlOH}^{2+}}}{\gamma_{\text{Al}^{3+}}} = \frac{0,97 \cdot 0,87}{0,73} = 1,15.$$

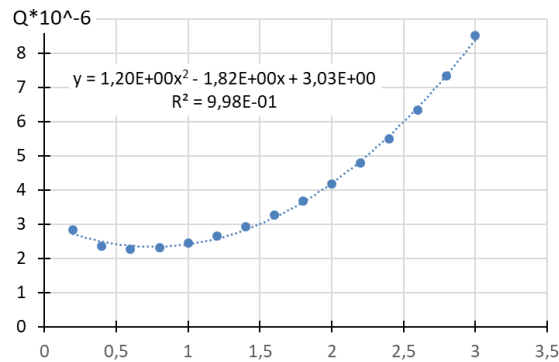
3) Рассчитывают концентрационную константу равновесия

$$Q_{298} = \frac{K_{298}}{\Pi\gamma} = \frac{1,00 \cdot 10^{-5}}{1,15} = 8,7 \cdot 10^{-6}.$$

7.8.2. Получают зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора

I, mol/kg	lgγ ₁ = -0,51*(I ^{0,5} /(1+I ^{0,5})-0,2*I)	lgγ ₂ = 4*lgγ ₁	lgγ ₃ = 9*lgγ ₁	γ ₁	γ ₂	γ ₃	Πγ(Γ) = γ ₁ *γ ₂ /γ ₃	QΓ = KΓ/Πγ	Q*10 ⁻⁶
0								1,00E-05	
0,2	-0,137	-0,549	-1,23	0,729	0,283	0,058	3,54	2,83E-06	2,83E+00
0,4	-0,157	-0,627	-1,41	0,697	0,236	0,039	4,24	2,36E-06	2,36E+00
0,6	-0,161	-0,646	-1,45	0,690	0,226	0,035	4,42	2,26E-06	2,26E+00
0,8	-0,159	-0,637	-1,43	0,693	0,231	0,037	4,33	2,31E-06	2,31E+00
1	-0,153	-0,612	-1,38	0,703	0,244	0,042	4,09	2,44E-06	2,44E+00
1,2	-0,144	-0,577	-1,30	0,717	0,265	0,050	3,77	2,65E-06	2,65E+00
1,4	-0,134	-0,534	-1,202	0,735	0,292	0,063	3,42	2,92E-06	2,92E+00
1,6	-0,122	-0,487	-1,09	0,756	0,326	0,080	3,07	3,26E-06	3,26E+00
1,8	-0,109	-0,434	-0,98	0,779	0,368	0,105	2,72	3,68E-06	3,68E+00
2	-0,095	-0,379	-0,85	0,804	0,418	0,140	2,39	4,18E-06	4,18E+00
2,2	-0,080	-0,321	-0,72	0,831	0,478	0,190	2,09	4,78E-06	4,78E+00
2,4	-0,065	-0,261	-0,59	0,861	0,549	0,259	1,82	5,49E-06	5,49E+00
2,6	-0,050	-0,198	-0,45	0,892	0,633	0,358	1,58	6,33E-06	6,33E+00
2,8	-0,034	-0,135	-0,30	0,925	0,734	0,498	1,36	7,34E-06	7,34E+00
3	-0,017	-0,069	-0,16	0,961	0,852	0,698	1,17	8,53E-06	8,53E+00

и



для полученной ионной силы вычисляют значение Q

$$Q = (1,2 \cdot I^2 - 1,82 \cdot I + 3,03) \cdot 10^{-6} = (1,2 \cdot 3,03^2 - 1,82 \cdot 3,03 + 3,03) \cdot 10^{-6} = 8,5 \cdot 10^{-6}$$

7.9. По величине концентрационной константы равновесия вычисляют $[H^+]$

$$[H^+] = \sqrt{Q \cdot [X]} = \sqrt{Q \cdot [Al^{3+}]} = \sqrt{Q \cdot 2C_{Al_2(SO_4)_3}};$$

при температуре 25 °C (298 K)

$$[H^+]_{298} = \sqrt{8,6 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 0,10} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг.}$$

7.10. Рассчитывают значение активности H^+

$$a_{H^+}^{298} = \gamma_{H^+} \cdot [H^+]_{298} = 0,97 \cdot 1,31 \cdot 10^{-3} = 1,27 \cdot 10^{-3}.$$

7.11. Вычисляют рН по величине активности H^+

$$pH_{298} = -\lg a_{H^+}^{298} = -\lg(1,27 \cdot 10^{-3}) = 2,90.$$

7.12. Вычисляют степень гидролиза

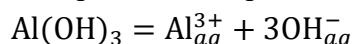
$$\beta_{298} = \sqrt{\frac{Q_{298}}{[Al^{3+}]}} = \sqrt{\frac{8,6 \cdot 10^{-6}}{0,1 \cdot 2}} = 6,6 \cdot 10^{-3} = 0,66 \text{ \%}.$$

7.13. Пример расчёта в Microsoft excel

I	lgy1	lgy2	lgy3	γ1	γ2	γ3		QГ			
3,054	-0,013	-0,051	-0,12	0,971	0,888	0,766	1,13	8,88E-06	по Дебаю-Хюккелю		
								8,66E-06	по уравнению линии тренда		
								D-H	по уравнению линии тренда		
								β=(QГ/[Al])^0,5	6,59E-03	6,51E-03	
								[H+]=(Q*[Al])^4	1,35E-03	1,33E-03	
								a(H+)=γ1*[H+]	1,31E-03	1,29E-03	
								pH=-lga(H+)	2,883	2,889	

8. Расчёт растворимости гидроксида алюминия

8.1. Составляют реакцию растворимости гидроксида алюминия



8.2. Материальный баланс реакции растворения гидроксида алюминия

Компонент	Al(OH) ₃	Al _{aq} ³⁺	OH _{aq} ⁻
	<i>n</i>	<i>n</i>	3 <i>n</i>
	<i>S</i>	<i>S</i>	3 <i>S</i>

8.3. Справочные данные

Компонент	Al(OH) ₃	Al _{aq} ³⁺	OH _{aq} ⁻
Δ _f G ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	-489,80	-237,23	-698,52

8.4. По закону Гесса вычисляют изменение энергии Гиббса реакции при температуре 25 °C

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= [3\Delta_f G_{298}^0(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f G_{298}^0(\text{Al}_{aq}^{3+})] - \Delta_f G_{298}^0(\text{Al(OH)}_3) = \\ &= [3 \cdot (-157,35) + (-489,80)] - (-1157,00) = 195,15 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

8.5. Рассчитывают значение термодинамической константы гидролиза карбонат-иона по первой ступени при температуре 25 °C

$$\ln K_{298} = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} = -\frac{195,15 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = -78,80;$$

$$K_{298} = e^{\ln K_{298}} = e^{-78,80} = 6,00 \cdot 10^{-35}.$$

8.6. Пример расчёта в Microsoft excel

	Al(OH)3	=	Al(3+)	+	3OH(-)				
n	1		1		3	drG298	lnK298	K298	
dfG298	-1157,00		-489,80		-157,35	195,15	-78,80	5,97E-35	

8.7. Составляют термодинамическую константу равновесия; $a_{\text{Al(OH)}_3} = 1$:

$$K = \frac{a_{\text{OH}^-}^3 \cdot a_{\text{Al}^{3+}}}{a_{\text{Al(OH)}_3}} = a_{\text{OH}^-}^3 \cdot a_{\text{Al}^{3+}}.$$

8.8. Применяют понятие среднего ионного коэффициента активности

$$K = \gamma_{\pm}^3 [\text{OH}^-]^3 \cdot \gamma_{\pm} [\text{Al}^{3+}] = \gamma_{\pm}^4 \cdot [\text{OH}^-]^3 \cdot [\text{Al}^{3+}]$$

8.9. Получают уравнение концентрационной константы равновесия (произведения растворимости)

$$L = [\text{OH}^-]^3 \cdot [\text{Al}^{3+}] = \frac{K}{\gamma_{\pm}^4}$$

9.10. Вычисляют произведение растворимости

9.10.1. По уравнению Дебая и Хюккеля вычисляют средний ионный коэффициент активности

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

средний ионный коэффициент активности рассчитывают для вещества, растворимость которого подлежит вычислению; в данном примере – гидроксид алюминия

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -0,51 \cdot |z_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{OH}^{-}}| \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = \\ &= -0,51 \cdot |3 \cdot (-1)| \cdot \left(\frac{\sqrt{3,03}}{1 + \sqrt{3,03}} - 0,2 \cdot 3,03 \right) = -0,04 \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{\lg \gamma_{\pm}} = 10^{-0,04} = 0,91$$

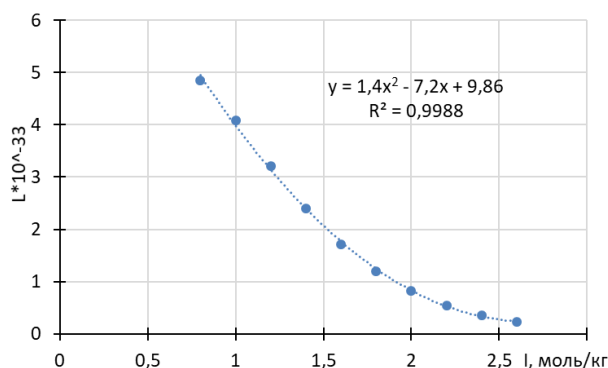
вычисляют произведение растворимости

$$L = \frac{K}{\gamma_{\pm}^4} = \frac{6,00 \cdot 10^{-35}}{0,91^4} = 8,7 \cdot 10^{-35}$$

9.10.2. Получают зависимость произведения растворимости от ионной силы раствора

I, mol/kg	lgγ±	γ±	L=K/γ±^4	L*10^-33
0				
0,2	-0,412	0,388	2,64E-33	2,642
0,4	-0,470	0,339	4,54E-33	4,540
0,6	-0,484	0,328	5,16E-33	5,159
0,8	-0,478	0,333	4,85E-33	4,852
1	-0,459	0,348	4,09E-33	4,089
1,2	-0,433	0,369	3,21E-33	3,208
1,4	-0,401	0,397	2,39E-33	2,392
1,6	-0,365	0,432	1,72E-33	1,718
1,8	-0,326	0,472	1,20E-33	1,199
2	-0,284	0,520	8,18E-34	0,818
2,2	-0,241	0,575	5,47E-34	0,547
2,4	-0,195	0,638	3,61E-34	0,361
2,6	-0,149	0,710	2,35E-34	0,235
2,8	-0,101	0,793	1,51E-34	0,151
3	-0,052	0,887	9,63E-35	0,096

аппроксимируют её полиномом n-й степени



для полученной ионной силы вычисляют значение произведения растворимости

$$L = (1,4 \cdot I^2 - 7,2 \cdot I + 9,86) \cdot 10^{-33} = (1,4 \cdot 3,03^2 - 7,2 \cdot 3,03 + 9,86) \cdot 10^{-33} = 9,0 \cdot 10^{-34}$$

9.11. С учётом материального баланса реакции растворения

$$L = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$$

составляют уравнение расчёта растворимости

$$S = \sqrt[4]{\frac{L}{27}}$$

9.12. Рассчитывают величину растворимости

1) по результату расчёта произведения растворимости по Дебаю-Хюккелю

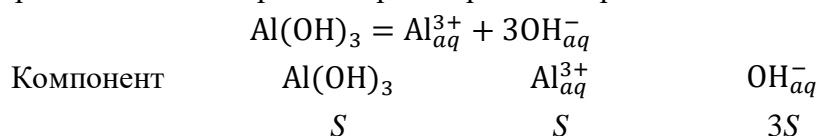
$$S = \sqrt[4]{\frac{8,7 \cdot 10^{-35}}{27}} = 1,3 \cdot 10^{-9}$$

2) по результату расчёта произведения растворимости по линии тренда

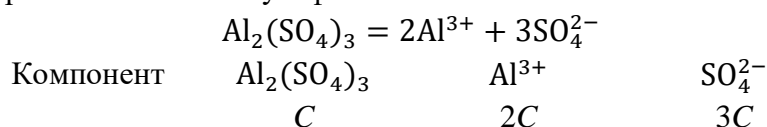
$$S = \sqrt[4]{\frac{9 \cdot 10^{-34}}{27}} = 2,4 \cdot 10^{-9}$$

10. Расчёт растворимости гидроксида алюминия с учётом одноименного иона.

10.1. Материальный баланс реакции растворения гидроксида алюминия



10.2. Материальный баланс сульфата алюминия



10.3. Произведение растворимости с учётом $[\text{Al}^{3+}]$

$$L = [\text{OH}^-]^3 \cdot [\text{Al}^{3+}] = (3S)^3 \cdot (2C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + S)$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 2C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 2 \cdot 0,10 = 0,20 \gg S = 2,4 \cdot 10^{-9}$$

Величину растворимости в $(2C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} + S)$ можно принять за бесконечно малую величину:

$$L = 27 \cdot S^3 \cdot 2C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$$

10.4. Рассчитывают величину растворимости

$$S = \sqrt[3]{\frac{L}{27 \cdot 2 \cdot C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}}$$

1) по результату расчёта произведения растворимости по Дебаю-Хюккелю

$$S = \sqrt[3]{\frac{8,7 \cdot 10^{-35}}{27 \cdot 2 \cdot 0,2}} = 2,0 \cdot 10^{-12}$$

2) по результату расчёта произведения растворимости по линии тренда

$$S = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-34}}{27 \cdot 2 \cdot 0,2}} = 4,4 \cdot 10^{-12}$$

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Классификация растворов: по концентрации, по агрегатному состоянию, по размеру частиц.

2. Твердые растворы: ограниченный и неограниченный изоморфизм, правило Юм-Розери.
 3. Идеальные и неидеальные растворы. Признаки идеального раствора.
 4. Химическая связь. Свойства химической связи, связь с реакционной способностью молекул.
 5. Поляризация, поляризуемость и поляризующая способность молекул/ионов.
 6. Диэлектрическая проницаемость – характеристика растворителя и дисперсной среды. Уравнение Клаузиуса-Мозотти. Уравнение Дебая.
 7. Классификация межчастичных/межмолекулярных взаимодействий.
 8. Квантовая природа межчастичного взаимодействия. Распределение Больцмана.
 9. Потенциал Леннарда-Джонса.
 10. Энергетическая кривая взаимодействия двух частиц для межатомного и межмолекулярного взаимодействия.
 11. Потенциал взаимодействия.
 12. Химический потенциал отдельной молекулы/иона растворенного вещества.
 13. Энергия Борна, связь с химическим потенциалом.
 14. Диполь: химический потенциал, магнитные свойства.
 15. Межмолекулярные взаимодействия в газах.
 16. Уравнение состояния реального газа (Ван-дер-Ваальса).
 17. Связь внутренней энергии идеального газа, температуры и давления: понятия «внутреннее давление», «коэффициент сжатия».
 18. Кулоновское взаимодействие в растворах.
 19. Силы Лондоновского взаимодействия.
 20. Взаимодействие Ван-дер-Ваальса.
 21. Влияние межмолекулярного взаимодействия и физических свойств раствора.
 22. Влияние межмолекулярного взаимодействия на термодинамические свойства растворов.
 23. Сольватация и ассоциация в растворах – результат межчастичного взаимодействия.
 24. Ионные пары: образование, влияние на реакционную способность молекул.
- Химико-технологические процессы, протекающие за счет образования ионных пар.
25. Структура сольватированного/гидратированного иона.
 26. Образование растворов электролитов.
 27. Теория гидратации Борна.
 28. Кинетические показатели сольватации/гидратации.
 29. Обобщенные теории кислот и оснований Бренстеда, Льюиса, Пирсона.
 30. Кислотно-основные свойства неводных растворов и расплавов.
 31. Модель расчета коэффициента активности по Дебаю-Хюккелю
 32. Модель расчета свойств раствора по Питцеру.
 33. Ионный и средний ионный коэффициент активности.
 34. Влияние состава раствора и температуры на величину коэффициента активности.
 35. Термодинамическая, концентрационная и эффективная константы равновесия.
 36. Способы определения коэффициента активности по термодинамическим свойствам растворов.
 37. Методы определения коэффициента активности по результатам измерения электропроводности и ЭДС.
 38. Теория электропроводности Дебая-Хюккеля-Онзагера.

39. Роль межмолекулярного взаимодействия при образовании коллоидных растворов.
40. Влияние межмолекулярного взаимодействия на процессы сорбции и экстракции.

6. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ В СЕТИ ИНТЕРНЕТ

6.1. ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Основы физической химии. Учебник в 2-х частях. 5-е изд., переработанное и дополненное / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. М. : Лаборатория знаний, 2019. – 348 с. : <http://www.chem.msu.ru/rus/books/2019/eremin-phys-chem-2019/welcome.html>
2. Физическая химия. Учебное пособие / В. И. Грызунов, И. Р. Кузеев, Е. В. Пояркова [и др.]. – 3-е издание, стереотипное. Москва: ФЛИНТА, 2019. – 251 с. : <https://e.lanbook.com/book/122598>
3. Свиридов А.В., Свиридов В.В. Физическая химия: учебное пособие. СПб.: Лань. – 2016. – 600 с. : <https://e.lanbook.com/book/87726>

6.2. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Краснов К.С. Физическая химия. Том 1. Строение вещества, термодинамика Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 512 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-1-stroenie-veschestva-termodinamika_a1933b180b2.html
2. Краснов К.С. Физическая химия. Том 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 319 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-2-elektrokhimiya-himicheskaya-kinetika-i-kataliz_2c45f4fdd06.html
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебник. 4 издание, исправленное. М.: «Высшая школа». 2001. 527 с. http://www.studmed.ru/stromberg-ag-semchenko-dp-fizicheskaya-himiya_0216af111e9.html
4. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Издание 2, переработанное и дополненное. М., Изд-во Московского ун-та. 1964. 456 с.) <https://www.twirpx.com/file/1287874/>
5. Atkins P., Paula J. Physical Chemistry. Text book. Eighth edition. New York. W.H. Freeman and Company. 2006. 1085 p. [http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry\(8th%20ed\)\[英语\]Atkins.pdf](http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry(8th%20ed)[英语]Atkins.pdf)
6. Mortimer R.G. Physical Chemistry. Text book. Third edition. Elsevier. Academic Press. 2008. 1405 p. http://ebook3000.samaragbi.ru/Physical-Chemistry--Third-Edition_97769.html
7. Cooksy A. Physical chemistry. Thermodynamics, statistical mechanics and kinetics. Text book. Pearson Education. 2014. 567 p. https://astro.ins.urfu.ru/sites/default/files/upload_files/temp/1/termstat.pdf
8. Pelton A.D. Thermodynamics and Phase Diagrams. Centre de Recherche en Calcul Thermodynamique (CRCT). École Polytechnique de Montréal. 2011. 170 p. <http://www.crct.polymtl.ca/courses/42-Physical%20Metallurgy%20chapter.pdf>
9. Malijevský A. Physical chemistry in brief. Prague. Institute of Chemical Technology. 2005. 466 p. <http://old.vscht.cz/fch/en/tools/breviary-online.pdf>

6.3. ЭЛЕКТРОННО-БИБЛИОТЕЧНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>
2. Электронно-библиотечная система «Znaniy.com»; <http://znaniy.com>
3. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>
4. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>
5. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.

6.4. ИНФОРМАЦИОННО-СПРАВОЧНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru
2. Справочно-поисковая система Консультант Плюс; www.consultant.ru/

6.5. ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ БАЗЫ ДАННЫХ

1. Электронная база данных. Термические константы веществ. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
2. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>
3. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>
4. -Электронная база данных Scopus <https://scopus.com>

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	2
1. Тематика самостоятельной работы	3
2. Подготовка к практическим занятиям.....	3
3. Рекомендации к оформлению отчета	4
4. Рекомендованный практикум	6
5. Контрольные вопросы для самопроверки	19
6. Рекомендуемая литература и источники в сети Интернет	21