

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 ОПОП ВО
Профессор О.В. Черемисина

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ РАСТВОРОВ

Уровень высшего образования: подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки
Направленность (профиль): Физическая химия
Форма обучения: очная
Нормативный срок обучения: 4 года
Составитель: д.т.н. Литвинова Т.Е.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2021

ВВЕДЕНИЕ. ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Главным содержанием практических занятий является работа каждого обучающегося по овладению практическими умениями и навыками профессиональной деятельности. Практические занятия дополняют основной лекционный курс. Целью практических занятий является совершенствование умений и навыков решения практических задач.

№ п/п	Тематика практических занятий (семинаров)
1	Расчеты ионной силы раствора
2	Расчеты кислотности растворов электролитов
3	Расчеты равновесий при гидролизе
4	Расчет равновесий растворимости
5	Расчеты коэффициентов активности по результатам электрохимических измерений

1. РАСЧЕТЫ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА

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 моляльных 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

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

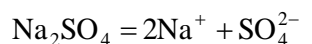
при ионной силе раствора менее 0,05 моль/кг и

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

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

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

Решение. 1. Составить уравнение диссоциации соли:



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

3. Вычислить ионную силу раствора:

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

4. Вычислить среднеионный коэффициент активности сульфата натрия:

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

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

2. РАСЧЕТЫ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для характеристики кислотно-основных свойств растворов используют водородный показатель pH, равный отрицательному значению десятичного логарифма активности ионов водорода. Аналогично рассчитывают гидроксильный показатель pOH, равный отрицательному значению десятичного логарифма активности ионов гидроксила:

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

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

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

2.1. РАСЧЕТ pH В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

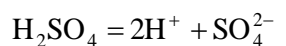
Для сильных кислот и щелочей, полностью диссоциированных на ионы,

$$[\text{H}^+] = zC_{\text{к}} \text{ и } [\text{OH}^-] = zC_{\text{щ}},$$

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

Пример 2. Вычислить pH раствора серной кислоты концентрацией 0,005 моль/кг в воде и в растворе хлорида алюминия концентрацией 0,005 моль/кг.

Решение. 1. Составить уравнение диссоциации серной кислоты:



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

3. Оценить pH раствора по концентрации катионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = -\lg 0,01 = 2$$

4. Вычислить ионную силу раствора:

$$I = 0,5([\text{H}^+]z_{\text{H}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}]z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 0,5 \cdot (2 \cdot 0,005 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot (-2)^2) = 0,015 \text{ моль/кг.}$$

5. Вычислить значение коэффициента активности катионов водорода:

$$\lg \gamma_{\text{H}^+} = -0,51z_{\text{H}^+}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} - 0,2 \cdot 0,015 \right) = -0,055;$$

$$\gamma_{\text{H}^+} = 10^{\lg \gamma_{\text{H}^+}} = 10^{-0,054} = 0,88.$$

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

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

7. Вычислить значение pH:

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

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

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

9. Вычислить коэффициент активности катионов водорода

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

$$\gamma_{\text{H}^+} = 10^{\lg \gamma_{\text{H}^+}} = 10^{-0,089} = 0,81.$$

10. Вычислить pH раствора серной кислоты в присутствии хлорида алюминия

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

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

2.2. РАСЧЕТ pH В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

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



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

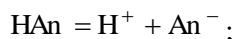
$$K_{d_1} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HAn}^-}}{a_{\text{H}_2\text{An}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{[\text{H}_2\text{An}]} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HAn}^-};$$

$$K_{d_2} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{An}^{2-}}}{a_{\text{HAn}^-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{An}^{2-}}}{\gamma_{\text{HAn}^-}}.$$

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

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

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



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

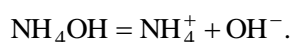
Обычно константа диссоциации по второй ступени приближенно в 10^4 - 10^5 раз ниже, чем по первой. По третьей ступени константа диссоциации еще во столько же раз ниже. Поэтому при расчетах pH в растворах многоосновных слабых кислот обычно учитывают только первую ступень диссоциации, пренебрегая второй и третьей ступенями.

$$a_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{d_1} C_{\kappa}}, \text{ pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad \text{и} \quad a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{d_1} C_{\text{щ}}}, \text{ pH} = 14 + \lg a_{\text{OH}^-},$$

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

Пример 3. Вычислить pH раствора гидроксида аммония концентрацией 0,5 моль/л; $K_d^{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. 1. Записать уравнение диссоциации гидроксида аммония



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

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

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

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

2.3. РАСЧЕТ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА РАСТВОРА СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

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

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

Уравнения констант диссоциации:

$$(1) K_{d_1} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{An}^-}}{a_{\text{H}_3\text{An}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{An}^-]}{[\text{H}_3\text{An}]} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_2\text{An}^-};$$

$$(2) K_{d_2} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HAn}^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{An}^-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{An}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HAn}^{2-}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{An}^-}};$$

$$(3) K_{d3} = \frac{a_{H^+} a_{An^{3-}}}{a_{HAn^{2-}}} = \frac{[H^+][An^{3-}]}{[HAn^{2-}]} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{An^{3-}}}{\gamma_{HAn^{2-}}};$$

уравнение баланса масс:

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

уравнение баланса зарядов:

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

уравнение расчета ионной силы раствора:

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

уравнения расчета коэффициентов активности ионов

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

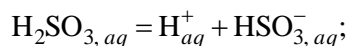
$$(8) \lg \gamma_{HAn^{2-}} = -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

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

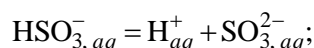
Пример 4. Вычислить рН и равновесный ионно-молекулярный состав раствора сернистой кислоты в воде концентрацией 0,2 моль/л при 25°C; $K_{d1} = 1,4 \cdot 10^{-2}$, $K_{d2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

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

1. Составить уравнения диссоциации сернистой кислоты и их константы равновесия



$$(1) K_{d1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}.$$



$$(2) K_{d2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}.$$

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

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

и уравнением баланса зарядов

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

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

$$(5) [HSO_3^-] = \frac{K_{d1}}{[H^+]} [H_2SO_3].$$

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

$$(6) [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{d2}}{[\text{H}^+]} [\text{HSO}_3^-]$$

или, с учетом уравнения (5)

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

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

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

откуда

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

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

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

С учетом уравнения (9)

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

или

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

7. Уравнение (12) домножить на $[\text{H}^+] \left([\text{H}^+] + K_{d1} + \frac{K_{d1} K_{d2}}{[\text{H}^+]} \right)$ и привести к виду кубического уравнения:

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

8. Оценить концентрацию катионов водорода в растворе сернистой кислоты

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$(1) K_{d_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HSO}_3^-}.$$

$$(2) K_{d_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HSO}_3^-}}.$$

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

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

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

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

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

3. РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСИЙ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ

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

3.1. РАСЧЕТ pH В РАСТВОРЕ ГИДРОЛИЗУЮЩЕЙСЯ СОЛИ

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



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



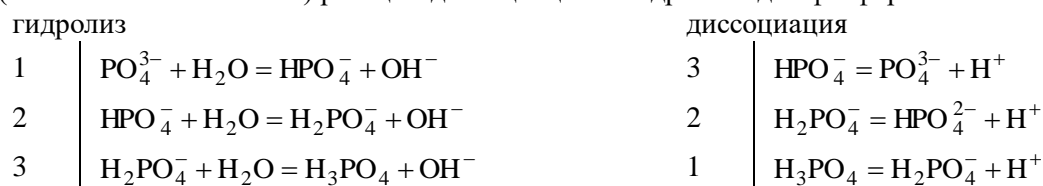
в растворе появляются ионы H^+ , поэтому среда кислая, $\text{pH} < 7$.

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

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

$$K_{h_n} = \frac{K_W}{K_{d_i}}.$$

Первой константе гидролиза соответствует последняя константа диссоциации, последней константе гидролиза – первая константа диссоциации, в чем нетрудно убедиться, сравнивая состав (по кислотным остаткам) реакций диссоциации и гидролиза для фосфорной кислоты:



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

$$\ln K_{h_i} = -\frac{\Delta h_i G_{298}^0}{RT},$$

где $\Delta h_i G_{298}^0$ вычисляется, в соответствии с законом Гесса, для конкретной ступени гидролиза через энергии Гиббса образования ионов и молекул слабого электролита в водном растворе. Например, для реакции (2.17):

$$\Delta h_i G_{298}^0 = [\Delta_f G_{298}^0 (\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f G_{298}^0 (\text{HAn}_{aq}^{(z-1)-})] - [\Delta_f G_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^0 (\text{An}_{aq}^{z-})].$$

Обычно константа гидролиза по второй ступени во много раз меньше, чем по первой. По третьей ступени константа диссоциации еще во столько же раз ниже. Поэтому при расчетах pH обычно учитывают только первую ступень гидролиза, пренебрегая последующими его ступенями. Ионная сила раствора гидролизующейся соли в этом случае может быть вычислена без учета реакции гидролиза по концентрации соли.

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

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

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

Концентрация ионов OH^- вычисляется по уравнению:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{h_1} C_i}{P_\gamma}},$$

где C_i – моляльная концентрация гидролизующегося иона.

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

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

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

Концентрация катионов водорода вычисляется по уравнению:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{h_1} C_i}{P_\gamma}}.$$

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

Решение. 1. Вычислить моляльную концентрацию сульфата аммония

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}} \cdot 1000 = \frac{\omega\%}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} (100 - \omega\%)} \cdot 1000 =$$

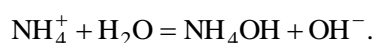
$$= \frac{3}{132 \cdot (100 - 3)} \cdot 1000 = 0,23 \text{ моль/кг.}$$

2. Вычислить ионную силу раствора, используя концентрацию соли

$$I = 0,5([\text{NH}_4^+]z_{\text{NH}_4^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}]z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 0,5[2C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot 1^2 + C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot (-2)^2] =$$

$$= 0,5(2 \cdot 0,23 + 0,23 \cdot 4) = 0,68 \text{ моль/кг.}$$

3. Составить ионное уравнение гидролиза сульфата аммония:



4. Составить уравнение константы гидролиза

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

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

5. Вычислить константу гидролиза

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

6. Вычислить концентрацию катионов водорода

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

7. Рассчитать коэффициент активности катионов водорода

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

$$\gamma_{\text{H}^+} = 10^{\lg \gamma_{\text{H}^+}} = 10^{-0,16} = 0,69.$$

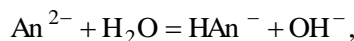
8. Вычислить pH раствора

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

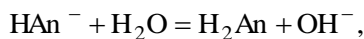
3.2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ГИДРОЛИЗУЮЩЕЙСЯ СОЛИ

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

Уравнения гидролиза аниона соли и их константы:



$$(1) K_{h1} = \frac{[\text{HAn}^-][\text{OH}^-]}{[\text{An}^{2-}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{HAn}^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{An}^{2-}}};$$



$$(2) K_{h2} = \frac{[\text{H}_2\text{An}][\text{OH}^-]}{[\text{HAn}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{HAn}^-}};$$

уравнение баланса масс

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

уравнение баланса зарядов:

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

уравнение расчета ионной силы раствора:

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

уравнения расчета коэффициентов активности:

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

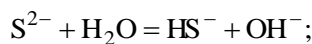
$$(7) \lg \gamma_{\text{An}^{2-}} = -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

уравнение расчета произведения коэффициентов активности

$$(8) \Pi \gamma_i = \frac{\gamma_{\text{HAn}^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{An}^{2-}}}.$$

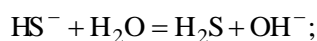
Пример 6. Рассчитать равновесный состав раствора сульфида натрия концентрацией 0,1 моль/кг при 25°C; $K_{d1}^{\text{H}_2\text{S}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$; $K_{d2}^{\text{H}_2\text{S}} = 3,63 \cdot 10^{-12}$.

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



$$K_{h1} = \frac{a_{\text{HS}^-} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{S}^{2-}}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{HS}^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{S}^{2-}}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} \Pi \gamma$$

или (1) $K'_{h1} = \frac{K_{h1}}{\Pi \gamma} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$



$$K_{h2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HS}^-}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{HS}^-}},$$

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

$$(2) K_{h_2} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]}$$

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

$$(3) C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,5[\text{Na}^+] = [\text{S}^{2-}]_{\Sigma} = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

и баланса зарядов

$$(4) 2C_{\text{Na}_2\text{S}} = [\text{Na}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-].$$

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

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

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

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

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

или с учетом (5)

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

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

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

и выразить концентрацию сульфид-иона:

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

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

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

С учетом уравнения (9)

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

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

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

8. Вычислить ионную силу раствора по концентрации сульфида натрия:

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

коэффициенты активности ионов

$$\lg \gamma_{\text{HS}^-} = \lg \gamma_{\text{OH}^-} = -0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = -0,51 \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,2 \cdot 0,3 \right) = -0,15$$

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

$$\lg \gamma_{\text{S}^{2-}} = -0,51 z_{\text{CO}_3^{2-}}^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) = -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,2 \cdot 0,3 \right) = -0,6$$

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

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

и константы гидролиза

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

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

9. Подставить в уравнение (11) численные значения

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

10. Оценить pH раствора сульфида натрия

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

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

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

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

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

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

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

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

13. Вычислить концентрацию H_2S по уравнению (6)

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

4. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ РАСТВОРИМОСТИ

При расчете растворимости в многокомпонентной системе с индифферентным электролитом расчет растворимости сводится к влиянию ионной силы раствора на растворимость

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

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

Пример 7. Рассчитать растворимость Ag_2SO_4 в растворе нитрата натрия, концентрацией 0,1 моль/кг, если его растворимость в воде составляет 0,0228 моль/кг.

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

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

2. Вычислить средний ионный коэффициент активности сульфата серебра

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

$$\gamma_{\pm}^I = 10^{\lg \gamma_{\pm}^I} = 10^{-0,262} = 0,547.$$

3. Вычислить растворимость сульфата серебра в присутствии нитрата натрия

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

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

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

средний ионный коэффициент активности сульфата серебра

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

$$\gamma_{\pm}^{II} = 10^{\lg \gamma_{\pm}^{II}} = 10^{-0,267} = 0,54$$

и растворимость сульфата серебра в присутствии нитрата натрия

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

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

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

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

$$\gamma_{\pm}^{\text{III}} = 10^{\lg \gamma_{\pm}^{\text{III}}} = 10^{-0,267} = 0,54$$

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

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

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

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

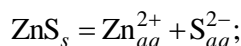
Гидролиз может приводить к увеличению растворимости соли за счет образования кислых солей, растворимость которых во много раз выше, чем у основных или у средних солей. К примеру, карбонат кальция относится к нерастворимым соединениям, в то время как гидрокарбонат кальция прекрасно растворим и является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

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

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

Пример 8. Вычислить растворимость сульфида цинка в воде при 25°C с учетом гидролиза; $L_{\text{ZnS}} = 1,9 \cdot 10^{-22}$; $K_{d_1}^{\text{H}_2\text{S}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$; $K_{d_2}^{\text{H}_2\text{S}} = 3,63 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{H}}^{\text{ZnOH}^+} = 3,98 \cdot 10^{-5}$.

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



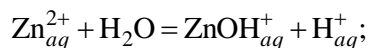
$$(1) L_{\text{ZnS}} = a_{\text{Zn}_{aq}^{2+}} a_{\text{S}_{aq}^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Zn}_{aq}^{2+}] [\text{S}_{aq}^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 S^2.$$

2. Оценить растворимость сульфида цинка в воде

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

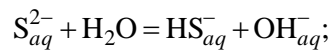
При столь низком значении растворимости ($< 10^{-7}$ моль/кг) можно внести следующие допущения – коэффициент активности = 1 и pH = 7 – позволяющие значительно упростить процедуру решения.

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



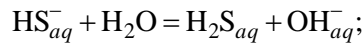
$$(2) K_{h_1} = \frac{[\text{ZnOH}_{aq}^+][\text{H}_{aq}^+]}{[\text{Zn}_{aq}^{2+}]};$$

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



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

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



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

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

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

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

уравнение баланса масс.

5. Из уравнения (1) выразить концентрацию катионов цинка

$$(6) [Zn_{aq}^{2+}] = \frac{L_{ZnS}}{[S_{aq}^{2-}]}.$$

6. Из уравнения (2) выразить концентрацию гидроксокомплексов цинка

$$(7) [ZnOH_{aq}^+] = \frac{K_{h_1}}{[H_{aq}^+]} [Zn_{aq}^{2+}]$$

или, с учетом уравнения (6)

$$(8) [ZnOH_{aq}^+] = \frac{K_{h_1} L_{ZnS}}{[H_{aq}^+]} \cdot \frac{1}{[S_{aq}^{2-}]}.$$

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

$$(9) [HS_{aq}^-] = \frac{K_{h_2}}{[OH_{aq}^-]} [S_{aq}^{2-}].$$

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

$$(10) [H_2S_{aq}] = \frac{K_{h_3}}{[OH_{aq}^-]} [HS_{aq}^-]$$

или, с учетом уравнения (9),

$$(11) [H_2S_{aq}] = \frac{K_{h_2} K_{h_3}}{[OH_{aq}^-]^2} [S_{aq}^{2-}].$$

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

$$(12) \frac{L_{ZnS}}{[S_{aq}^{2-}]} + \frac{K_{h1} L_{ZnS}}{[H_{aq}^+]} \cdot \frac{1}{[S_{aq}^{2-}]} = [S_{aq}^{2-}] + \frac{K_{h2}}{[OH_{aq}^-]} [S_{aq}^{2-}] + \frac{K_{h2} K_{h3}}{[OH_{aq}^-]^2} [S_{aq}^{2-}].$$

10. Уравнение (12) домножить на $[S_{aq}^{2-}]$

$$(13) L_{ZnS} + \frac{K_{h1} L_{ZnS}}{[H_{aq}^+]} = [S_{aq}^{2-}]^2 \left(1 + \frac{K_{h2}}{[OH_{aq}^-]} + \frac{K_{h2} K_{h3}}{[OH_{aq}^-]^2} \right)$$

и выразить концентрацию сульфид-иона его численное значение

$$(14) [S_{aq}^{2-}] = \sqrt{\frac{L_{ZnS} + \frac{K_{h1} L_{ZnS}}{[H_{aq}^+]}}{1 + \frac{K_{h2}}{[OH_{aq}^-]} + \frac{K_{h2} K_{h3}}{[OH_{aq}^-]^2}}} = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-22} + \frac{2,51 \cdot 10^{-10} \cdot 1,9 \cdot 10^{-22}}{10^{-7}}}{1 + \frac{2,75 \cdot 10^{-3}}{10^{-7}} + \frac{2,75 \cdot 10^{-3} \cdot 9,09 \cdot 10^{-8}}{(10^{-7})^2}}} =$$

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

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

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

12. По уравнению (10) вычислить концентрацию молекул сероводородной кислоты

$$[H_2S] = \frac{9,09 \cdot 10^{-8}}{10^{-7}} \cdot 1,6565 \cdot 10^{-9} = 1,5958 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.}$$

13. Вычислить общую концентрацию сульфид-иона

$$[S]_{\Sigma} = [S_{aq}^{2-}] + [HS_{aq}^-] + [H_2S_{aq}] =$$

$$= 6,02 \cdot 10^{-14} + 1,656 \cdot 10^{-9} + 1,506 \cdot 10^{-9} = 3,162 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.}$$

14. По уравнению (6) вычислить концентрацию катионов цинка

$$[Zn_{aq}^{2+}] = \frac{1,9 \cdot 10^{-22}}{6,02 \cdot 10^{-14}} = 3,154 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.}$$

15. По уравнению (7) вычислить концентрацию гидроксокомплексов цинка

$$[ZnOH_{aq}^+] = \frac{2,51 \cdot 10^{-10}}{10^{-7}} \cdot 3,154 \cdot 10^{-9} = 7,9 \cdot 10^{-12} \text{ моль/кг.}$$

16. Вычислить общее содержание цинка

$$[Zn]_{\Sigma} = [Zn_{aq}^{2+}] + [ZnOH_{aq}^+] = 3,154 \cdot 10^{-9} + 7,9 \cdot 10^{-12} = 3,162 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.}$$

17. $S = [Zn]_{\Sigma} = [S]_{\Sigma} = 3,162 \cdot 10^{-9} \text{ моль/кг.}$

5. РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

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 однородного

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·экв.⁻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:

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

На поверхности раздела фаз «электрод – раствор» возникает электрохимический потенциал. Величина электрохимического потенциала зависит от природы вещества, температуры, состава раствора.

Непосредственно измерить потенциал какой-либо системы пока не представляется возможным. Экспериментально определяют только разность потенциалов или электродвижущую силу (ЭДС) гальванической системы, состоящей из пары электродов – электрохимической цепи. С другой стороны, потенциал электрода зависит от температуры и концентрации раствора. В связи с

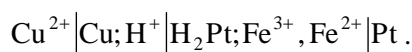
этим было введено понятие стандартного водородного электрода и шкалы стандартных электродных потенциалов. Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю и относительно него считаются потенциалы всех возможных электродных систем, приведенные к единым условиям, получивших название стандартных: температура 298 К и концентрация раствора 1 моль/кг (если речь идет о газовых электродных системах, то давление газа – 1 атм).

Зависимость потенциала электрода от температуры и состава раствора относительно значения стандартного электродного потенциала была выведена Нернстом для окислительно-восстановительного процесса, протекающего на поверхности электрода $yOx + ze = xRed$:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}^y}{a_{Red}^x},$$

где $\varphi_{Ox/Red}$ – электродный потенциал, В; $\varphi_{Ox/Red}^o$ – стандартный электродный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; z – число электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – постоянная Фарадея; a_{Ox} – активность окисленной формы элемента в растворе; a_{Red} – активность восстановленной формы.

При схематической записи электрохимических систем, а также уравнений протекающих в них реакций необходимо соблюдать следующие основные правила. Для электродов (полуэлементов) вещества, находящиеся в растворе, указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или электродный материал. Если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми:



Уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа вещества в восстановленной форме. Например: $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$; $2H^+ + 2e = H_2$; $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$

Два электрода, соединенных друг с другом посредством электролитического ключа или каким-либо другим проводником, представляют собой электрохимическую цепь. Для записи формул цепей существуют определенные правила. Слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал (анод), а справа – менее отрицательный (катод). На катоде идет процесс восстановления: $M_1 - z_1 e = M_1^{z_1+}$, на аноде идет процесс окисления: $M_2^{z_2+} - z_2 e = M_2$.

Растворы обоих электродов отделяются вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом: $Pt, H_2 | HCl : CuCl_2 | Cu$ и двумя сплошными линиями, если между растворами находится солевой мостик $Zn | Zn^{2+} || Ag^+ | Ag$.

Электрической характеристикой электрохимической цепи является электродвижущая сила. ЭДС гальванического элемента определяется по формуле:

$$E = \varphi_K - \varphi_A \text{ или } E = \varphi_{ox} - \varphi_{red},$$

где φ_K и φ_A – потенциалы катода и анода; φ_{ox} – электрохимический потенциал «окислителя», более положительного электрода, φ_{red} – электрохимический потенциал «восстановителя», более отрицательного электрода.

Электрохимическая цепь может быть составлена из разных электродов или из одинаковых электродов. В последнем случае, так как потенциал электрода зависит от концентрации, ЭДС гальванического элемента, составленных из однотипных электродов (один и тот же металл в растворе одной и той же соли) с разными концентрациями растворов, будет отличен от нуля. Такой гальванический элемент называется концентрационным. Анодом в нем является электрод с меньшей концентрацией потенциалопределяющих ионов.

Разность электрохимических потенциалов определяет направление протекания процесса:

$$\Delta G = -zFE,$$

где ΔG – энергия Гиббса электрохимической реакции, z – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе, F – число Фарадея, E – разность потенциалов.

Приближенно направление электрохимического процесса можно оценить по значению стандартных электрохимических потенциалов.

Задача 1. Удельная электропроводность раствора нитрата серебра составляет $9,47 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, эквивалентная электропроводность этого раствора равна $94,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$. Определить молярную концентрацию раствора и коэффициент электропроводности, 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 $C_N = C_M = 0,1$ 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:

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

СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Темы практических занятий	2
1. Расчеты ионной силы раствора	2
2. Расчеты кислотности растворов электролитов	3
2.1. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований.....	3
2.2. Расчет pH в растворах слабых кислот и оснований.....	4
2.3. Расчет ионно-молекулярного состава раствора слабого электролита.....	5
3. Расчеты равновесий при гидролизе	8
3.1. Расчет pH в растворе гидролизующейся соли	8
3.2. Расчет равновесного ионно-молекулярного состава гидролизующейся соли	10
4. Расчет равновесий растворимости	13
5. Расчеты коэффициентов активности по результатам электрохимических измерений.....	17