

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 ПРОВЕДЕНИЯ
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ РАСТВОРОВ**

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
2022**

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	Наименование раздела дисциплины	Тематика практических занятий
1	Образование и классификация растворов	Расчеты ионной силы раствора
2	Обобщенные теории электролитов	Расчеты кислотности растворов электролитов
3	Термодинамические свойства растворов	Расчет термодинамических свойств растворов
4	Электрохимические свойства растворов	Обработка электрохимических измерений

1. РАСЧЕТЫ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА

1.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

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

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

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

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

Чем выше ионная сила раствора, тем ниже коэффициент активности. При этом в растворах с одинаковой ионной силой среднеионные коэффициенты активности в первом приближении совпадают. В предельно разбавленном растворе ионная ассоциация отсутствует и коэффициент активности равен единице, т.е. активность равна концентрации.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислить ионную силу раствора 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:

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

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

Пример 2. Найти ионную силу раствора, полученного при смешивании 150 мл раствора хлорида бария, концентрацией 4 % (плотность $d = 1,304 \text{ г/см}^3$) и 150 мл раствора сульфата калия, концентрацией 4 % ($d = 1,304 \text{ г/см}^3$).

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

$$m_{\text{р-р}}^{\text{BaCl}_2} = m_{\text{р-р}}^{\text{K}_2\text{SO}_4} = m_{\text{р-р}} d_{\text{р-р}} = 150 \cdot 1,304 = 155,1 \text{ г.}$$

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

$$m_{\text{BaCl}_2} = m_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{\omega\%}{100} m_{\text{р-р}} = \frac{4}{100} \cdot 155,1 = 6,2 \text{ г.}$$

$$n_{\text{BaCl}_2} = \frac{m_{\text{BaCl}_2}}{M_{\text{BaCl}_2}} = \frac{6,2}{208} = 0,03 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \frac{6,2}{174} = 0,036 \text{ моль.}$$

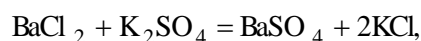
3. Вычислить массу воды в растворах хлорида бария и сульфата калия:

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

и массу воды в конечном растворе

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

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



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

5. Составить материальный баланс реакции

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

6. Рассчитать концентрацию ионов в конечном растворе

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

$$[\text{K}^+] = \frac{n_{\text{K}^+}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{кг}}} = \frac{2n_{\text{K}_2\text{SO}_4} + n_{\text{KCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{кг}}} = \frac{2 \cdot 0,006 + 0,06}{0,2978} = 0,242 \text{ моль/кг};$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{кг}}} = \frac{n_{\text{KCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{кг}}} = \frac{0,06}{0,2978} = 0,2 \text{ моль/кг};$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{кг}}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{кг}}} = \frac{0,006}{0,2978} = 0,02 \text{ моль/кг}.$$

7. Вычислить ионную силу раствора

$$I = 0,5([\text{K}^+]z_{\text{K}^+}^2 + [\text{Cl}^-]z_{\text{Cl}^-}^2 + [\text{SO}_4^{2-}]z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ = 0,5(0,242 \cdot 1 + 0,2 \cdot 1 + 0,02 \cdot 4) = 0,241 \text{ моль/кг}.$$

1.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

№	Вещество	Концентрация раствора	d , г/см ³
1	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,15 экв/л	1,009
2	AlCl ₃	0,55 %	1,007
3	Al(NO ₃) ₃	5,47 г/л	1,01

2. РАСЧЕТЫ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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 гидроксидов:

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

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

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

2.1.1. РАСЧЕТ PH В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

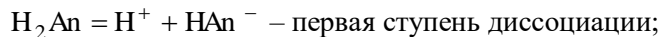
Для сильных кислот и щелочей, полностью диссоциированных на ионы,

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

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

2.1.2. 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:

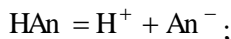
$$K_{d_1} = \frac{a_{H^+} a_{HAn^-}}{a_{H_2An}} = \frac{[H^+][HAn^-]}{[H_2An]} \cdot \gamma_{H^+} \gamma_{HAn^-};$$

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

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:



$$\Delta_{d_i} G_{298}^{\circ} = \Delta_f G_{298}^{\circ}(H_{aq}^+) + \Delta_f G_{298}^{\circ}(An_{aq}^-) - \Delta_f G_{298}^{\circ}(HAn_{aq}).$$

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.

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

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

2.1.3. РАСЧЕТ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА РАСТВОРА СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

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

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

Уравнения констант диссоциации:

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

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

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

уравнение баланса масс:

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

уравнение баланса зарядов:

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

уравнение расчета ионной силы раствора:

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

уравнения расчета коэффициентов активности ионов

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

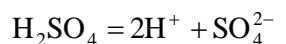
$$(8) \lg \gamma_{HAn^{2-}} = -0,51 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

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

2.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. Вычислить pH раствора серной кислоты концентрацией 0,005 моль/кг в воде и в растворе хлорида алюминия концентрацией 0,005 моль/кг.

Решение. 1. Составить уравнение диссоциации серной кислоты:



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

3. Оценить pH раствора по концентрации катионов водорода:

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

4. Вычислить ионную силу раствора:

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

5. Вычислить значение коэффициента активности катионов водорода:

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

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

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

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

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

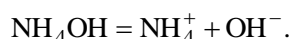
10. Вычислить pH раствора серной кислоты в присутствии хлорида алюминия

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

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

Пример 4. 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 $\gamma_{\text{H}^+} = 1$)

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

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.

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

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

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

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

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

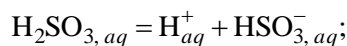
$$(6) \lg \gamma_{\text{H}^+} = \lg \gamma_{\text{HSO}_3^-} = -0,51 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right).$$

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

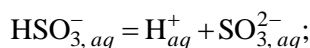
Пример 5. Вычислить рН и равновесный ионно-молекулярный состав раствора сернистой кислоты в воде концентрацией 0,2 моль/л при 25°C; $K_{d_1} = 1,4 \cdot 10^{-2}$, $K_{d_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

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

1. Составить уравнения диссоциации сернистой кислоты и их константы равновесия



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



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

2. Неизвестными являются: $[\text{H}^+]$, $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{SO}_3^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{SO}_3]$, следовательно систему уравнений (1) и (2) следует дополнить уравнением баланса масс

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

и уравнением баланса зарядов

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

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

$$(5) [\text{HSO}_3^-] = \frac{K_{d_1}}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{SO}_3].$$

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

$$(6) [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{d_2}}{[\text{H}^+]} [\text{HSO}_3^-]$$

или, с учетом уравнения (5)

$$(7) [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_2\text{SO}_3].$$

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

$$(8) C_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_2\text{SO}_3] + \frac{K_{d_1}}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{H}_2\text{SO}_3],$$

откуда

$$(9) [\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{1 + \frac{K_{d_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]^2}}.$$

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

$$(10) [\text{H}^+] = 2 \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_2\text{SO}_3] + \frac{K_{d_1}}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{SO}_3].$$

С учетом уравнения (9)

$$(11) [\text{H}^+] = 2 \frac{K_{d_1} K_{d_2} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{[\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{K_{d_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]^2} \right)} + \frac{K_{d_1} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{[\text{H}^+] \left(1 + \frac{K_{d_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]^2} \right)}$$

или

$$(12) [\text{H}^+] = 2 \frac{K_{d_1} K_{d_2} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{[\text{H}^+] \left([\text{H}^+] + K_{d_1} + \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]} \right)} + \frac{K_{d_1} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{\left([\text{H}^+] + K_{d_1} + \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]} \right)}$$

7. Уравнение (12) домножить на $[\text{H}^+] \left([\text{H}^+] + K_{d_1} + \frac{K_{d_1} K_{d_2}}{[\text{H}^+]} \right)$ и привести к виду кубического уравнения:

$$(13) [\text{H}^+]^3 + K_{d_1} [\text{H}^+]^2 + (K_{d_1} K_{d_2} - K_{d_1} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}) [\text{H}^+] = 2 K_{d_1} K_{d_2} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}.$$

8. Оценить концентрацию катионов водорода в растворе сернистой кислоты

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{d_1}^{298} C_{\text{H}_2\text{SO}_3}} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2} = 0,05 \text{ моль/л}; \text{pH} = 1,3.$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. Вычислить pH раствора после выщелачивания боксита по следующим данным: масса руды 1 т; $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 80\%$; $V(\text{NaOH}) = 3,1 \text{ м}^3$; $\omega(\text{NaOH}) = 15\%$.
2. Вычислить pH раствора, если к 20 л раствора соляной кислоты концентрацией 10 % ($d = 1,047 \text{ г/мл}$) было добавлено 5 м³ раствора гидроксида кальция концентрацией 0,02 экв/л.
3. Вычислить pH раствора, содержащего 4 г КОН и 5 г NaOH в одном литре воды.
4. Определить pH предложенного раствора слабого электролита при температуре 25°

№	Электролит	Концентрация	$d_{\text{р-ра}}$, г/см ³
4.1	NH ₄ OH	2 %	0,989
4.2	CH ₃ COOH	0,12 %	1,0
4.3	HCOOH	4,5 %	1,01

3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

3.1.1. ЗАКОН РАУЛЯ

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

$$\mu_i = \mu_i^*$$

при изменении концентрации раствора:

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

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

Если пар этого компонента подчиняется законам идеальных газов, то

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

Для идеального и разбавленного раствора:

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

$$d\mu_i = RT d \ln x_i$$

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

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

После интегрирования и преобразования получится закон Рауля для идеальных растворов:

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

$$p_2 = p_2^0 x_2$$

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

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

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

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

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

3.1.2. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ РАСТВОРОВ.

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

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

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

После преобразований и упрощений для идеальных и разбавленных растворов получается:

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

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

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

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

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

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

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

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

где $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}^0$ - соответственно температуры кристаллизации раствора и чистого растворителя; $\Delta_{\text{кр}} T$ – понижение температуры кристаллизации; C_m – молярная концентрация растворенного вещества; $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная растворителя, численно равная понижению температуры кристаллизации одномолярного раствора. Зависит только от природы растворителя. Криоскопическую постоянную можно вычислить по уравнению:

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

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

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

3.1.3. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ.

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

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

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

здесь V_1^0 - объем одного моля растворителя, м^3 .

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

$$\pi V = n_2 RT$$

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

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

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

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

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

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

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

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

и для случая ассоциации вычислить степень ассоциации β :

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

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

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

3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 6. Давление насыщенного пара над раствором, содержащим 5 г едкого натра в 180 г воды, при 100 °С составляет $0,99 \cdot 10^5$ Па. Давление насыщенного пара над чистой водой при 100 °С составляет $1,01 \cdot 10^5$ Па. Определить состояние едкого натра в растворе.

Решение

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

По закону Рауля:

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

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

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

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

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

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

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

3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

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

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

4. ОБРАБОТКА 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

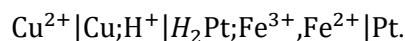
этим было введено понятие стандартного водородного электрода и шкалы стандартных электродных потенциалов. Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю и относительно него считаются потенциалы всех возможных электродных систем, приведенные к единым условиям, получивших название 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 $yOx + ze = xRed$:

$$\phi_{Ox/Red} = \phi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}^y}{a_{Red}^x},$$

где $\phi_{Ox/Red}$ – электродный потенциал, В; $\phi_{Ox/Red}^0$ – 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:

$$E = \phi_K - \phi_A \text{ или } E = \phi_{Ox} - \phi_{Red},$$

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.

4.2. ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Пример 7. 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 $C_N = C_M = 0,1 \text{ моль/л}$.

2. Коэффициент электропроводности рассчитаем по уравнению (20):

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

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

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

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

Решение

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

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

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{3,55}{387,0} = 0,009$$

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

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

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

Пример 9. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18°C равна $2,540 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$. Удельная электропроводность воды $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$. Предельные электропроводности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18°C равны соответственно 55 и $66 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв.}$ Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде при 18°C в моль/л, считая соль полностью диссоциированной.

Решение

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

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

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

4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

C, моль/л	0,03	0,015	0,0075	0,00375	0,001875
λ , $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв.}$	1,017	1,446	2,052	2,89	4,053

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Темы практических занятий	2
1. Расчеты ионной силы раствора	2
1.1. Краткие теоретические сведения.....	2
1.2. Примеры решения задач.....	3
1.3. Задачи для решения	4
2. Расчеты кислотности растворов электролитов	4
2.1. Краткие теоретические сведения.....	4
2.1.1. Расчет рН в растворах сильных кислот и оснований.....	4
2.1.2. Расчет рН в растворах слабых кислот и оснований	5
2.1.3. Расчет ионно-молекулярного состава раствора слабого электролита.....	5
2.2. Примеры решения задач.....	6
2.3. Задачи для решения	10
3. Расчет термодинамических свойств растворов	10
3.1. Краткие теоретические сведения.....	10
3.2. Примеры решения задач.....	13
3.3. Задачи для решения	13
4. Обработка электрохимических измерений	13
4.2. Пример решения задачи	16
4.3. Задачи для решения	16