

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

*Методические указания к самостоятельным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2021**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра физической химии

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

*Методические указания к самостоятельным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2021

УДК 544 (073)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Свойства растворов: Методические указания к самостоятельным работам / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *М.А. Пономарева, Т.Е. Литвинова, Ю.А. Машукова*. СПб, 2021. 41 с.

Изложены общие требования к самостоятельной работе, сведения о лабораторном практикуме и темах практических занятий, приводятся примеры решения задач и задания для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Физическая химия».

Предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» профилей подготовки «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и «Химическая технология неорганических веществ».

Научный редактор проф. *О.В. Черемисина*

Рецензент д.х.н. *Н.Г. Суходолов* (Санкт-Петербургский государственный университет)

© Санкт-Петербургский
горный университет 2021

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

***Методические указания к самостоятельным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01***

Сост. *М.А. Пономарева, Т.Е. Литвинова, Ю.А. Машукова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
физической химии

Ответственный за выпуск *М.А. Пономарева*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 16.06.2021. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,4. Усл.кр.-отт. 2,4. Уч.-изд.л. 2,0. Тираж 75 экз. Заказ 612.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2

Оглавление

Введение.....	4
1. Термодинамические свойства растворов	6
1.1. Краткие теоретические сведения	6
1.1.1. Общие понятия и определения	6
1.1.2. Изменение давления насыщенного пара (закон Рауля)	6
1.1.3. Изменение температур фазовых переходов растворов	8
1.1.4. Осмотическое давление.....	10
1.1.5. Поправка на не идеальность раствора – изотонический коэффициент	11
1.2. Примеры решения задач	12
1.3. Задачи для решения	13
2. Электропроводность растворов электролитов.....	16
2.1. Краткие теоретические сведения	16
2.2. Пример решения задачи.....	18
2.3. Задачи для решения	20
3. Неидеальные растворы. Активность и коэффициент активности	24
3.1. Краткие теоретические сведения	24
3.2. Примеры решения задач	27
3.3. Задачи для решения	28
4. Ионная сила раствора, коэффициент активности.....	30
4.1. Краткие теоретические сведения	30
4.2. Примеры решения задач	32
4.3. Задачи для решения	34
5. рН гидратообразования.....	37
5.1. Краткие теоретические сведения	37
5.2. Примеры решения задач	37
5.3. Задачи для решения	38
6. Рекомендуемая литература и источники в сети Интернет	40

ВВЕДЕНИЕ

Изучение дисциплины «Физическая химия» предполагает формирование у студентов:

– базовых знаний о законах и закономерностях химических превращений, процессах межфазного массопереноса, методах расчета материальных и тепловых балансов физико-химических процессов;

– представлений в области прогнозирования протекания физико-химических процессов, их термодинамики и кинетики при создании, внедрении и эксплуатации методов, способов и средств получения веществ и материалов;

– навыков практического применения полученных знаний, способностей для самостоятельной работы. В процессе изучения дисциплины студенты выполняют ряд лабораторных работ, которые составляют основу их практической подготовки.

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

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

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

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

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

– развитие исследовательских умений.

Самостоятельная работа по дисциплине «Физическая химия» включает подготовку к лабораторным работам, подготовку к практическим занятиям и изучение дополнительных материалов. В методических указаниях описываются действия, которые необходимо выполнить студенту в рамках самостоятельной работы при подготовке к лабораторному практикуму.

Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач. Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Тематика разделов дисциплины, рекомендуемая для закрепления пройденного материала, представлена задачами для самостоятельного решения. Задачи студенты решают во внеаудиторное время. При затруднениях с решением задачи студент обращается за консультацией к преподавателю.

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

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

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

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

1.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Растворы – наиболее общий и наиболее сложный пример термодинамических систем. С термодинамической точки зрения все составляющие раствора равноценны. Деление их на растворитель и растворенное вещество является условным. Обычно растворителем называют преобладающий в количественном соотношении компонент, добавление которого не ведет к образованию гетерогенной системы. Если один из компонентов при данных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, а другие в твердом или газообразном, то растворителем принято считать жидкость даже в том случае, если остальные вещества присутствуют в большем количестве. Говоря о компоненте раствора, необходимо помнить, что это понятие весьма условно, и в зависимости от условий под компонентом раствора следует понимать то или иное молекулярное образование. Особенно сложно дать определение компонента в твердых растворах, когда нередко образуются нестехиометрические молекулярные структуры.

Растворы образуются из-за межчастичного взаимодействия компонентов раствора – молекул растворителя и молекул или ионов растворённого вещества. Это приводит к образованию в растворе так называемых сольватных комплексов, что в свою очередь является причиной того, что свойства раствора отличаются от свойств чистых веществ. К термодинамическим свойствам растворов относят изменение давления насыщенного пара, изменение температуры фазовых переходов по сравнению с чистым веществом, осмотическое давление. Для разбавленных растворов, когда к растворителю применимы уравнения, описывающие идеальные растворы, термодинамические свойства растворов принято назвать коллигативными.

1.1.2. ИЗМЕНЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА (ЗАКОН РАУЛЯ)

Признаком равновесия во всех растворах, при постоянстве давления и температуры, является одинаковое значение

химического потенциала данного компонента в различных фазах системы (уравнение 1.1.2.1):

$$\mu_i = \mu_i^*, \quad (1.1.2.1)$$

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

Для идеальной системы уравнение химического потенциала компонента газовой смеси (1.1.2.2):

$$\mu_i^* = \mu_i^{0*} + RT \ln p_i \text{ и } d\mu_i^* = RT d \ln p_i, \quad (1.1.2.2)$$

раствора (1.1.2.3):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \text{ и } d\mu_i = RT d \ln x_i. \quad (1.1.2.3)$$

В состоянии равновесия (уравнение 1.1.2.4)

$$d\mu_i^* = d\mu_i \quad (1.1.2.4)$$

или (уравнение 1.1.2.5)

$$\int_{p_i=p_0}^{p_i} d \ln p_i = \int_{x_i=1}^{x_i} d \ln x_i. \quad (1.1.2.5)$$

После интегрирования и преобразования получится уравнение (1.1.2.6), которое называют законом Рауля для идеальных растворов:

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i, \quad (1.1.2.6)$$

где p_i – давление насыщенного пара вещества раствором; p_i^0 – давление насыщенного пара над чистым веществом, взятым в том же агрегатном состоянии, давлении и температуре, что и в растворе; x_i – мольная доля компонента раствора.

Для реальных систем вместо понятий «парциальное давление» и «концентрация» используют фугитивность (f) для описания газовых смесей и активность (a) для описания растворов (уравнение 1.1.2.7):

$$f_i = f_i^0 \cdot a_i. \quad (1.1.2.7)$$

Для предельно разбавленных растворов к растворителю применим математический аппарат для идеальных систем, и уравнение закона Рауля может быть преобразовано к виду (для бинарных систем, содержащих растворитель (1) и одно растворённое вещество (2)) (уравнение 1.1.2.8):

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (1.1.2.8)$$

которому соответствует известная формулировка закона Рауля: «относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе».

1.1.3. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ РАСТВОРОВ

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

Химический потенциал вещества в растворе ($\mu_{(p-p)}$) зависит от концентрации раствора (x) и температуры (уравнение 1.1.3.1):

$$\mu_{(p-p)} = f(T, x) \Rightarrow d\mu = \left(\frac{\partial \mu_{(p-p)}}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial \mu_{(p-p)}}{\partial x} \right)_T dx. \quad (1.1.3.1)$$

Химический потенциал вещества в газовой или твёрдой фазе ($\mu_{(г;т)}$) зависит только от температуры (уравнение 1.1.3.2):

$$\mu_{(г;т)} = f(T) \Rightarrow d\mu = \left(\frac{\partial \mu_{(г;т)}}{\partial T} \right)_x dT. \quad (1.1.3.2)$$

При температуре фазового превращения, при кипении или кристаллизации раствора, должно наблюдаться равенство химических потенциалов компонента раствора в равновесных фазах (уравнение 1.1.3.3):

$$\mu_{(p-p)} = \mu_{(г;т)} \quad (1.1.3.3)$$

или (уравнение 1.1.3.4)

$$\left(\frac{\partial \mu_{(p-p)}}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial \mu_{(p-p)}}{\partial x}\right)_T dx = \left(\frac{\partial \mu_{(г;т)}}{\partial T}\right)_x dT. \quad (1.1.3.4)$$

Из данного дифференциального уравнения можно получить формулу, связывающую изменение температуры фазового перехода и состав раствора.

Для идеальной системы изменение температуры кипения описывает уравнение (1.1.3.5):

$$\Delta T_{\text{кип.}} = -\frac{RT_{\text{кип.}}^0 T_{\text{кип.}}}{\Delta_{\text{исп.}} H_i^0} \ln x_i, \quad (1.1.3.5)$$

где $\Delta_{\text{исп.}} H_i^0$ – теплота испарения компонента раствора, и которое для бинарной системы, содержащей летучий растворитель и нелетучее растворенное вещество, может быть преобразовано к известной формуле (1.1.3.6), применимой в том числе для предельно разбавленных растворов:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип.}} - T_{\text{кип.}}^0 = \frac{R(T_{\text{кип.}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп.}} H_{\text{р-ль}}^0} x_{\text{р.в.}} = K_{\text{эб.}} C_m, \quad (1.1.3.6)$$

где $T_{\text{кип.}}$ – температура кипения раствора, К; $T_{\text{кип.}}^0$ – температура кипения чистого растворителя, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); $\Delta_{\text{исп.}} H_{\text{р-ль}}^0$ – теплота испарения летучего растворителя, Дж/моль; $x_{\text{р.в.}}$ и C_m – концентрация раствора, выраженная в мольных долях и моль/кг соответственно; $K_{\text{эб.}}$ – эбуллиоскопическая постоянная или константа кипения растворителя, К·кг/моль, которую берут из справочной литературы или вычисляют по уравнению (1.1.3.7):

$$K_{\text{эб.}} = R \frac{(T_{\text{кип.}}^0)^2 M_{\text{р-ль}}}{\Delta_{\text{исп.}} H_{\text{р-ль}}^0 \cdot 1000}, \quad (1.1.3.7)$$

где $M_{\text{р-ль}}$ – молярная масса растворителя, кг/моль.

С ростом мольной доли растворенного вещества $x_{\text{р.в.}}$ уменьшается доля растворителя $(1-x_{\text{р.в.}})$, соответственно увеличивается температура кипения раствора.

Для идеальной системы изменение температуры кристаллизации описывает уравнение (1.1.3.8):

$$\Delta T_{\text{кр.}} = \frac{RT_{\text{кр.}}^0}{\Delta_{\text{пл.}}H_i^0} \ln x_i, \quad (1.1.3.8)$$

где $\Delta_{\text{пл.}}H_i^0$ – теплота плавления компонента раствора, и которое для бинарной системы, содержащей летучий растворитель и нелетучее растворенное вещество, может быть преобразовано к формуле (1.1.3.9), применимой также для разбавленных растворов:

$$\Delta T_{\text{кр.}} = T_{\text{кр.}}^0 - T_{\text{кр.}} = \frac{R(T_{\text{кр.}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл.}}H_{\text{р-ль}}^0} x_{\text{р.в.}} = K_{\text{кр.}} C_m, \quad (1.1.3.9)$$

где $T_{\text{кип.}}^0$ – температура замерзания чистого растворителя, К; $T_{\text{кр.}}$ – температура замерзания раствора, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); $\Delta_{\text{пл.}}H_{\text{р-ль}}^0$ – теплота плавления растворителя, Дж/моль; $x_{\text{р.в.}}$ и C_m – концентрация раствора, выраженная в мольных долях и моль/кг соответственно; $K_{\text{кр.}}$ – криоскопическая постоянная или константа замерзания растворителя, К·кг/моль, которую берут из справочной литературы или вычисляют по уравнению (1.1.3.10):

$$K_{\text{кр.}} = R \frac{(T_{\text{кр.}}^0)^2 M_{\text{р-ль}}}{\Delta_{\text{пл.}}H_{\text{р-ль}}^0 \cdot 1000}, \quad (1.1.3.10)$$

где $M_{\text{р-ль}}$ – молярная масса растворителя, кг/моль.

С ростом мольной доли растворенного вещества $x_{\text{р.в.}}$ уменьшается доля растворителя $(1-x_{\text{р.в.}})$, соответственно уменьшается температура кристаллизации раствора. 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.

1.1.4. 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 (уравнение 1.1.4.1):

$$\pi = \frac{RT}{V_{p-ль}^0} \cdot x_{p.в.} = C_M RT \cdot 10^3, \quad (1.1.4.1)$$

где $V_{p-ль}^0$ - объем одного моля растворителя, м³.

1.1.5. ПОПРАВКА НА НЕ ИДЕАЛЬНОСТЬ РАСТВОРА – ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Вант-Гофф установил, что в растворах электролитов изменение осмотического давления превышает вычисленное. Подобные отклонения наблюдаются для 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 (уравнения 1.1.5.1 – 1.1.5.4):

$$\Delta p = i \cdot p_{p-ль}^0 \cdot x_{p.в.}; \quad (1.1.5.1)$$

$$\Delta_{\text{кип.}} T = i \cdot \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп.}} H_{p-ль}^0} \cdot x_{p.в.} = i \cdot K_{\text{эб}} C_m; \quad (1.1.5.2)$$

$$\Delta_{\text{кр}} T = i \cdot \frac{R(T_{\text{кр}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл.}} H_{p-ль}^0} \cdot x_{p.в.} = i \cdot K_{\text{кр}} C_m; \quad (1.1.5.3)$$

$$\pi = i \cdot \frac{RT}{V_{p-ль}^0} \cdot x_{p.в.} = i \cdot C_M RT \cdot 10^3, \quad (1.1.5.4)$$

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 (по уравнению 1.1.5.5):

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} \quad (1.1.5.5)$$

и для случая ассоциации вычислить степень ассоциации β (по уравнению 1.1.5.6):

$$\beta = \frac{(1 - i)v'}{v' - 1}, \quad (1.1.5.6)$$

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

1.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

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

1.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. Каково осмотическое давление водного раствора с массовой долей хлорида бария 2 % при температуре 47 °С, если известно, что его плотность 1,01 г/см³, $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,978 \text{ г/см}^3$, а соль диссоциирована на 98 %?

2. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия в водном раствора с массовой долей NaCl 1,75 %, если при температуре 27 °С осмотическое давление равно 14,54 атм., плотность раствора 1,01 г/см³, $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9965 \text{ г/см}^3$.

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. Сколько граммов глицерина нужно прибавить к 100 г воды ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9971 \text{ г/см}^3$), чтобы получившийся раствор при температуре 25 °С имел осмотическое давление 5,084 атм.?

5. Определить осмотическое давление водного раствора некоторого вещества при температуре 298 К, если температура его

кристаллизации $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})=1,86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$, $d_{\text{H}_2\text{O}}=0,9971\text{ г}/\text{см}^3$, $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}=6\text{ кДж}/\text{моль}$.

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

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

8. Раствор хлорида натрия в воде изоосмотичен при температуре $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ с децимолярным водным раствором тростникового сахара. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия, если концентрация соли $0,052\text{ моль}/\text{л}$.

9. Каково осмотическое давление водного раствора с массовой долей хлорида кальция 1,5 %, если плотность раствора $1,002\text{ г}/\text{см}^3$, температура $57\text{ }^{\circ}\text{C}$, соль диссоциирована на 98,5%, $d_{\text{H}_2\text{O}}=0,9845\text{ г}/\text{см}^3$?

10. Каково относительное понижение упругости паров воды над водным раствором глицерина ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$), если при температуре $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление этого раствора $6,4\cdot 10^5\text{ Па}$, $d_{\text{H}_2\text{O}}=0,9965\text{ г}/\text{см}^3$?

11. Какова упругость паров воды над раствором с массовой долей хлорида калия 1 % (плотность $1,005\text{ г}/\text{см}^3$) при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, если давление насыщенного пара при этой температуре $55,32\text{ мм.рт.ст}$? Известно также, что осмотическое давление раствора в этих условиях $6,65\text{ атм.}$, $d_{\text{H}_2\text{O}}=0,9922\text{ г}/\text{см}^3$.

12. Относительное понижение упругости пара над раствором тростникового сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 1 %. Определить осмотическое давление этого раствора при температуре $47\text{ }^{\circ}\text{C}$, если $d_{\text{H}_2\text{O}}=0,9892\text{ г}/\text{см}^3$.

13. Относительное понижение упругости паров воды над раствором хлорида натрия при температуре $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно 0,1 %.

Определить осмотическое давление этого раствора, если кажущаяся степень диссоциации соли составляет 95 %, $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9998 \text{ г/см}^3$.

14. При температуре 25 °С давление водяного пара равно 3,14 кПа. Сколько глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) нужно растворить в 100 г воды, чтобы понизить давление пара на 0,132 кПа?

15. Давление паров воды при температуре 10 °С составляет 1,216 кПа. Определить давление паров раствора с массовой долей сахара 25 % при той же температуре.

16. Какова должна быть массовая доля раствора сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) в воде, чтобы давление паров над раствором было на 1 % ниже давления пара над водой?

17. Сколько граммов глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) нужно растворить в 90 г воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 4,24 \text{ кПа}$) при 30 °С, чтобы понизить давление пара на 266,5 Па?

18. Сколько граммов нафталина (C_{10}H_8) нужно растворить в 100 г бензола ($p_{\text{C}_6\text{H}_6}^0 = 9954 \text{ н/м}^2$) при 20 °С, чтобы понизить давление пара на 666,4 Па?

19. Температура плавления железа 1530 °С, теплота плавления 236,814 Дж/моль. Определить криоскопическую постоянную железа и найти температуру кристаллизации железа, содержащего 1 % марганца.

20. Температура замерзания бензола 5,5 °С, а раствора, содержащего 1,90 г камфары в 30,55 г бензола 3,466 °С. Определить молярную массу камфары, если $K_{\text{кр}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,109 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$, $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{C}_6\text{H}_6}^0 = 9843 \text{ Дж/моль}$

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

22. Раствор, содержащий 0,506 г HNO_3 в 22,84 г. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, кипит при температуре 78,54 °С. Определить кажущуюся степень диссоциации кислоты, если температура кипения спирта 78,40 °С. $K_{\text{зб}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1,12 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$, $\Delta_{\text{исп}}H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = -42,18 \text{ кДж/моль}$.

23. Определить, сколько граммов глицерина должно быть прибавлено к 100 г воды, чтобы получившийся раствор не замерзал

до температуры -5°C . $K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,862 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$, $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 6 \text{ кДж/моль}$.

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

25. Определить при какой температуре закипит раствор нитрата калия, если его осмотическое давление при температуре 3°C равно 1,5 атм., $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$; $\Delta_{\text{исп}}H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 4816 \text{ Дж/моль}$.

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

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

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

Какова массовая доля глюкозы в водном растворе, если он замерзает при -1°C , $K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$, $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 6 \text{ кДж/моль}$.

29. Какова температура плавления сплава железа с углеродом, если сплав содержит 6 % углерода. Криоскопическая постоянная для железа $K_{\text{кр}} = 13,18 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$. Температура кристаллизации железа = 1530°C ; теплота плавления $236,814 \text{ кДж/моль}$.

2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Электрическая проводимость растворов вызывается подвижностью ионов, образующихся при диссоциации электролитов в полярных растворителях. Перенос электричества в растворах

электролитов осуществляется ионами. Как и все проводники, растворы электролитов характеризуются определенным сопротивлением. Электрическое сопротивление однородного проводника любого вида прямо пропорционально его длине l (м) и обратно пропорционально его сечению S (м²) (уравнение 2.1.1):

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (2.1.1)$$

где ρ - удельное сопротивление, Ом·м.

Величина, обратная сопротивлению, называется электропроводностью (уравнение 2.1.2):

$$W = \frac{1}{R}. \quad (2.1.2)$$

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 (уравнение 2.1.3):

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (2.1.3)$$

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 (уравнение 2.1.4):

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C_{\text{экв./л}}}. \quad (2.1.4)$$

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 (уравнение 2.1.5):

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (2.1.5)$$

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») (уравнение 2.1.6):

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}. \quad (2.1.6)$$

Отношение эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита к ее предельному значению λ^∞ представляет собой степень диссоциации (уравнение 2.1.7):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}. \quad (2.1.7)$$

2.2. ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Пример 2. Удельная электропроводность раствора нитрата серебра составляет $9,47 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, эквивалентная электропроводность этого раствора равна $94,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эquiv.}^{-1}$. Определить молярную концентрацию раствора и коэффициент электропроводности, если электропроводность бесконечно разбавленного раствора $116,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эquiv.}^{-1}$.

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:

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

Пример 3. Удельная электропроводность раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ концентрацией 0,135 моль/л равна $4,79 \cdot 10^{-2}$ 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 $349,8$ См·см²·моль⁻¹ и $37,2$ См·см²·моль⁻¹ соответственно.

Решение

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

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

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

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

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

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

Пример 4. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18°C равна $2,540 \cdot 10^{-3}$ См/м. Удельная электропроводность воды $4,5 \cdot 10^{-5}$ См/м. Предельные электропроводности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18°C равны соответственно 55 и 66 См·см²/экв. Рассчитайте растворимость

BaCO_3 в воде при 18°C в моль/л, считая соль полностью диссоциированной.

Решение

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

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

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

2.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. Удельная электропроводность раствора с массовой долей нитрата магния 5 % при 18°C равна $4,38 \text{ См/м}$, а его плотность $1,038 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. Эквивалентные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разведении соответственно равны $44,6$ и $62,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{эquiv.}$

2. Определить нормальность раствора CuSO_4 , если его удельная электропроводность составляет $1,89 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$, а предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны $56,6$ и $80,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{эquiv.}$ Кажущуюся степень диссоциации принять равной $99,5 \%$.

3. Определить молярную концентрацию раствора нитрата магния, если его удельная электропроводность при 25°C составляет $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$, предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны 53 и $71,46 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{эquiv.}$, кажущаяся степень диссоциации составляет $59,1 \%$.

4. Определить молярную концентрацию раствора сульфата натрия, если его удельная электропроводность составляет $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$, предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны $50,1$ и $80 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{эquiv.}$, кажущаяся степень диссоциации составляет $89,1 \%$.

5. Определить массовую долю хлорида кальция в растворе ($d = 1,08 \text{ г/см}^3$), если его удельная электропроводность составляет $1,14 \cdot 10^{-1} \text{ См/см}$, а предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны 59,5 и $76,35 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$. Кажущуюся степень диссоциации принять равной 99 %.

6. Определить массовую долю гидроксида калия в растворе ($d = 1,14 \text{ г/см}^3$), если его удельная электропроводность составляет $4,23 \cdot 10^{-1} \text{ См/см}$, предельная эквивалентная электропроводность раствора КОН равна $271,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$, кажущаяся степень диссоциации равна 58,9 %.

7. Определить массовую долю хлорида натрия в растворе ($d = 1,034 \text{ г/см}^3$), если его удельная электропроводность составляет $6,72 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$, предельная эквивалентная электропроводность раствора NaCl равна $126,45 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$, кажущаяся степень диссоциации равна 69,8 %.

8. Сопrotивление раствора сульфата меди между электродами площадью 4 см^2 на расстоянии 7 см равно 230 Ом. Определить нормальную концентрацию данного раствора, если предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно равны 56,6 и $80,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$ Кажущуюся степень диссоциации принять равной 99,8 %.

9. Определить массовую долю хлорида стронция в растворе ($d = 1,0925 \text{ г/см}^3$), если его удельная электропроводность составляет $8,86 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$, предельная эквивалентная электропроводность равна $135,75 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$, кажущаяся степень диссоциации равна 69,8 %.

10. Эквивалентная электропроводность раствора серной кислоты плотностью $1,30 \text{ г/см}^3$ при 18°C равна $70 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$, удельная электропроводность составляет $0,736 \text{ См/см}$. Вычислить массовую долю серной кислоты в растворе и степень её диссоциации; $\lambda_{\text{H}^+}^\infty = 315 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$, $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\infty = 68,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$

11. Определить pH раствора иодоводородной кислоты, если при его предельная эквивалентная электропроводность равна $381,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$, а удельная электропроводность $0,405 \text{ н. раствора}$ $0,1332 \text{ См/см}$.

12. Для эквивалентной электропроводности амида азотной кислоты, растворённого в воде при 15 °С, были получены следующие данные (таблица 1):

Таблица 1

Зависимость эквивалентной электропроводности амида азотной кислоты от концентрации (при 15°С)

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

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

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

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

15. Удельная электропроводность водного раствора с массовой долей серной кислоты 4 % при 18 °С равна 0,168 См/см, плотность раствора 1,026 г/см³. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора и степень диссоциации серной кислоты; $\lambda_{\text{H}^+}^{\infty} = 315 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв}$., $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\infty} = 68,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв}$.

16. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25 °С равна $19,16 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$, а удельная электропроводность воды $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$. Рассчитайте растворимость AgCl в воде при 25 °С в моль/л; $\lambda_{\text{Ag}^+}^{\infty} = 61,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв}$., $\lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty} = 76,35 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{экв}$.

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

18. Эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25 °С равна 109,9 См·см²/моль при концентрации 6,2·10⁻³ моль/л и 106,1 См·см²/моль при концентрации 1,5·10⁻² моль/л. Какова эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?

19. Эквивалентная электропроводность водного раствора слабой одноосновной кислоты при 25 °С равна 16,0 См·см²/моль при концентрации 1,0·10⁻² моль/л и 48,4 См·см²/моль при концентрации 1,0·10⁻³ моль/л. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении и константу диссоциации кислоты.

20. Константа диссоциации гидроксида аммония равна 1,79·10⁻⁵ моль/л. Рассчитайте концентрацию NH₄OH, при которой степень диссоциации при 25 °С равна 0,01, и эквивалентную электропроводность раствора при этой концентрации; $\lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty = 73,5 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{экв.}$, $\lambda_{\text{OH}^-}^\infty = 198,3 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{экв.}$

21. Эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты концентрацией 1,59·10⁻² моль/л при 25 °С равна 12,77 См·см²/моль. Рассчитайте константу диссоциации кислоты и pH раствора; $\lambda_{\text{H}^+}^\infty = 349,8 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{экв.}$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty = 40,9 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{экв.}$

22. Константа диссоциации масляной кислоты C₃H₇COOH равна 1,74·10⁻⁵. Эквивалентная электропроводность раствора при разведении 1024 л/моль равна 41,3 См·см²/моль. Рассчитайте степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении; $\lambda_{\text{H}^+}^\infty = 349,8 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{экв.}$

23. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония C₂H₅NH₂OH при бесконечном разведении равна 232,6 См·см²/моль. Рассчитайте константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации и концентрацию ионов гидроксила в растворе при разведении 16 л/моль, если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна 1,312·10⁻³ См/см.

24. Растворимость гексацианоферрата (II) кобальта (II) определяли методом прямой кондуктометрии. При 25 °С

насыщенной раствор соли имеет удельную электропроводность $2,06 \cdot 10^{-2}$ См/см, удельная электропроводность воды составила $1,16 \cdot 10^{-2}$ См/см. Предельные эквивалентные электропроводности Co^{2+} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ равны 43 и 111 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$ соответственно. Вычислить растворимость соли.

25. По зависимости эквивалентной электропроводности хлората серебра от концентрации (таблица 2) определить его эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении

Таблица 2

Зависимость эквивалентной электропроводности хлората серебра от концентрации

C , мэкв/л	1,0256	1,3694	2,9782	3,2500
λ , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{экв.}$	123,43	122,94	121,14	120,95

26. Какое заключение может быть сделано о полноте диссоциации перхлората кадмия в разбавленном водном растворе при 25°C из приведённых ниже данных по его эквивалентной электропроводности (таблица 3).

Таблица 3

Зависимость эквивалентной электропроводности перхлората кадмия от концентрации (при 25°C)

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

3. НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов, объединяются под общим названием – неидеальные (реальные) растворы.

В неидеальных растворах (жидких и твердых) соотношения для идеальных растворов, приводимые в главах 2-4 не работают. Чтобы не усложнять термодинамические соотношения, выведенные для идеальных растворов, Льюис предложил использовать в термодинамических соотношениях вместо концентрации активность. Активностью компонента раствора называется величина, которую нужно подставить в выражение для химического

потенциала компонента в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала компонента в неидеальном растворе. Термодинамическим определением активности компонента раствора является уравнение (3.1.1):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{a_i}{a_i^0}, \quad (3.1.1)$$

где a_i^0 – активность компонента в стандартном состоянии.

Для растворителя за стандартное состояние обычно принимают чистый растворитель, для которого $a_i^0 = 1$. Для растворов неограниченно растворимых жидкостей в качестве стандартного состояния принимают чистые вещества (симметричный способ). Для растворов газов и твердых веществ для растворителя за стандарт принимают чистый растворитель, а для растворенного вещества – гипотетический раствор с единичной концентрацией (1 моль/л, 1 моль/кг и т.п.), но обладающий свойствами предельно разбавленного раствора (асимметричный способ).

Активность компонента связана с его концентрацией в растворе через коэффициент активности γ (уравнения 3.1.2 - 3.1.3):

$$\gamma = \frac{a}{C}; \quad (3.1.2)$$

$$\gamma_m = \frac{a_m}{C_m}; \quad (3.1.3)$$

$$\gamma_x = \frac{a_x}{x}. \quad (3.1.4)$$

Если концентрация выражена в мольных долях, то используется термин «рациональный коэффициент активности». Если концентрация выражена в моляльности или молярности, то употребляется термин «практический коэффициент активности». В разбавленных растворах эти коэффициенты приблизительно равны друг другу.

Физический смысл коэффициента активности заключается в том, что величина « $RT \ln \gamma$ » представляет собой работу переноса

1 моль растворенного вещества из идеального раствора в реальный той же концентрации.

Методы определения активности сводятся к изучению различных равновесий с участием растворов. Рассмотрим некоторые наиболее распространенные.

1. Измерение давления пара. Применяется для определения активностей в растворе неограниченно растворимых жидкостей (уравнение 3.1.5):

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (3.1.5)$$

где p_i и p_i^0 - давления насыщенного пара компонента над раствором и чистым веществом соответственно; величина активности получается в шкале мольных долей и симметричной системе стандартизации.

2. По понижению температуры замерзания раствора (уравнение 3.1.6):

$$-\ln \frac{a}{m} = \int_0^m \left(1 - \frac{\Delta T_{зам}}{K_{зам} C_m}\right) \frac{1}{m} dm + \left(1 - \frac{\Delta T_{зам}}{K_{зам} C_m}\right). \quad (3.1.6)$$

Для разбавленных растворов это уравнение можно упростить (3.1.7):

$$\ln \frac{a_2}{C_m} = -2 \left(1 - \frac{\Delta T_{зам}}{K_{зам} C_m}\right). \quad (3.1.7)$$

3. По коэффициенту распределения вещества между двумя фазами (уравнение 3.1.8):

$$D = \frac{a_i^{(2)}}{a_i^{(1)}}, \quad (3.1.8)$$

где $a_i^{(1)}$ и $a_i^{(2)}$ - активность вещества в первом и во втором растворителе соответственно.

4. Для очень разбавленных растворов активность растворителя можно вычислить исходя из коллигативных свойств растворов. В данном случае парциальные мольные энтальпии и объемы растворителя считают постоянными и приближенно равными энтальпии фазового перехода и молярному объему (уравнения 3.1.9 – 3.1.10):

$$\ln a_{\text{p-ль}} = - \frac{\Delta T_{\text{зам}} \cdot \Delta_{\text{пл}} \cdot H_{\text{p-ль}}^{\circ}}{RT T_{\text{зам}}^{\circ}}; \quad (3.1.9)$$

$$\ln a_{\text{p-ль}} = - \frac{\Delta T_{\text{кип}} \cdot \Delta_{\text{исп}} \cdot H_{\text{p-ль}}^{\circ}}{RT T_{\text{кип}}^{\circ}}; \quad (3.1.10)$$

$$\ln a_{\text{p-ль}} = - \frac{\pi V_{\text{p-ль}}^{\circ}}{RT}. \quad (3.1.11)$$

3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 5. Ацетон и сероуглерод – взаимно растворимые друг в друге жидкости. Вычислить активность компонентов в смеси ацетона и сероуглерода по следующим данным: парциальные давления паров ацетона и хлороформа над раствором соответственно равны 289 и 586 гПа; давления паров чистых ацетона и хлороформа равны соответственно 459 и 683 гПа.

Решение. По уравнению

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{\circ}};$$

вычисляют активность ацетона

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^{\circ}} = \frac{289 \text{ гПа}}{459 \text{ гПа}} = 0,63;$$

и сероуглерода:

$$a_2 = \frac{p_2}{p_2^{\circ}} = \frac{586 \text{ гПа}}{683 \text{ гПа}} = 0,86.$$

Пример 6. Определить активность глицерина в 0,1 моль/кг водном растворе, если он замерзает при 0,2 °С. Криоскопическая постоянная воды 1,86.

Решение. Коэффициент активности глицерина вычисляют по уравнению

$$\ln \frac{a_2}{C_m} = \ln \gamma = -2 \left(1 - \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_{\text{зам}} C_m} \right) = -2 \cdot \left(1 - \frac{0,2}{1,86 \cdot 0,1} \right) = 0,15;$$

$$\gamma_2 = e^{0,15} = 1,16$$

Активность глицерина вычисляют по формуле

$$a_2 = \gamma \cdot m = 1,16 \cdot 0,1 = 0,116.$$

Пример 7. Вычислить активность бензола в присутствии п-крезола, если температура замерзания чистого бензола $5,53\text{ }^{\circ}\text{C}$, его молярная теплота плавления $-9,832\text{ кДж/моль}$, концентрация раствора по п-крезолу $1,143\text{ моль/кг}$ $\Delta T_{\text{зам}} = 3,773\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Решение. Для расчета воспользуемся уравнением

$$\ln a_{\text{p-ль}} = - \frac{\Delta T_{\text{зам}} \cdot \Delta_{\text{пл}} H_{\text{p-ль}}^{\circ}}{RT_{\text{зам}}^{\circ}}$$

$$= 3,773 \cdot \frac{9832}{8,31 \cdot 278,53 \cdot 274,757} = 0,058;$$

$$a_{\text{p-ль}} = e^{0,058} = 1,06.$$

3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. Чему равна активность воды в растворе, если давление водяного пара над ним равно 933 гПа при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$?

2. При $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление паров ацетона 459 гПа , давление пара хлороформа 391 гПа . Парциальные давления паров этих компонентов над раствором, содержащим молярную долю хлороформа 36% , равны соответственно 268 и $96,4\text{ гПа}$. Определить активности и коэффициенты активностей компонентов в растворе.

3. Давление насыщенного пара водного раствора с массовой долей нитрата натрия 10% при 273 К равно $589,3\text{ Па}$. Определить активность и коэффициент активности воды в данном растворе. Давление насыщенного пара над чистой водой при 273 К равно $610,8\text{ Па}$.

4. Для раствора ацетона в эфире с мольной долей ацетона $0,4$ при 303 К парциальное давление ацетона составляет $1,973 \cdot 10^4\text{ Па}$, а давление над чистым ацетоном – $3,772 \cdot 10^4\text{ Па}$. Вычислить активность и коэффициент активности ацетона в этом растворе.

5. Определить активности компонентов в смеси ацетона и сероуглерода, если парциальные давления паров сероуглерода $5,84 \cdot 10^4\text{ Па}$ и ацетона $2,89 \cdot 10^4\text{ Па}$, давления паров чистых сероуглерода и ацетона при той же температуре соответственно равны 666 и 446 гПа .

6. В системе этанол – вода с объёмной долей этанола 44,6 % при 50 °С парциальное давление этанола 141 гПа и воды – 106,6 гПа. Рассчитать активности и коэффициенты активности спирта и воды, если давления паров чистых спирта и воды соответственно равны 295 и 123 гПа.

7. Чему равна активность ацетона в растворе, если давление паров ацетона над раствором 946 гПа при 56 °С? Давление пара чистого ацетона при этой температуре 40,96 кПа.

8. Чему равна активность воды в растворе, если давление водяных паров над ним $0,9333 \cdot 10^5$ Па и $T = 373$ К? Давление пара чистой воды при этой температуре 101,32 кПа.

9. При 308 К давление пара ацетона $0,459 \cdot 10^5$ Па, а давление пара хлороформа $0,391 \cdot 10^5$ Па. Над раствором, содержащим мольную долю хлороформа 36 %, парциальное давление паров ацетона $0,2677 \cdot 10^5$ Па, а хлороформа $0,0964 \cdot 10^5$ Па. Определить активности компонентов и сравнить их с мольными долями.

10. Давление пара воды при 293 К равно 21337,8 Па. Вычислить давление пара раствора, содержащего 10 г хлорида аммония в 100 г воды, и химический потенциал воды в данном растворе, если коэффициент активности воды $\gamma = 0,976$, приняв, что изменение энергии Гиббса образования жидкой воды в интервале 293 – 298 К не зависит от температуры, а стандартный химический потенциал воды равен изменению энергии Гиббса образования жидкой воды.

11. Давление пара воды при 273 К равно 610,48 Па, а давление пара раствора с массовой долей нитрата натрия 10 % равно 589,28 Па. Определить активность и коэффициент активности воды в указанном растворе.

12. Давление пара брома при температуре 298 К составляет 28,371 кПа, а давление пара брома в водном разбавленном растворе с концентрацией 0,1 моль/кг – $1,7 \cdot 10^5$ Па. Определить активность брома при 298 К.

13. Определить активность глицерина в растворе концентрацией 5 моль/кг, если он замерзает при $-10,58$ °С. Криоскопическая постоянная воды 1,86.

14. Температура замерзания водного раствора сахарозы концентрацией 0,8 моль/кг $-1,6^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды 1,86. Определить активность и коэффициент активности сахарозы в данном растворе.

15. Определить активность глицерина в водном растворе с массовой долей растворённого вещества 10 %, если он замерзает при $-1,6^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды 1,86.

16-23. Вычислить активность и коэффициент активности бензола в присутствии п-крезола, если температура замерзания чистого бензола $5,53^{\circ}\text{C}$, его молярная теплота плавления $-9,832$ кДж/моль (таблица 4).

Таблица 4

Варианты заданий

№	C_m крезол, моль/кг	$\Delta_{\text{зам}}T$ бензола, $^{\circ}\text{C}$
16.	0,0861	0,42
17.	0,2341	1,10
18.	0,2906	1,305
19.	0,3867	1,66
20.	0,639	2,539
21.	0,995	3,483
22.	1,446	4,405
23.	1,691	4,780

4. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА, КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

4.1. 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 моляльных концентраций всех ионов в растворе на квадраты их зарядов (уравнение 4.1.1):

$$I = 0,5 \sum C_{m,i} z_i^2. \quad (4.1.1)$$

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 (4.1.2, 4.1.3):

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4.1.2)$$

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

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (4.1.3)$$

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

Теория Дебая-Хюккеля предполагает возможность расчета коэффициента активности отдельного иона по уравнениям (4.1.4, 4.1.5)

$$\lg \gamma_i = -0,51 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4.1.4)$$

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

$$\lg \gamma_i = -0,51 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (4.1.5)$$

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

4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 8. Вычислить pH раствора, полученного при смешивании 100 мл раствора серной кислоты концентрацией 2,5 % ($d_{p-p}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,015 \text{ г/см}^3$) и 120 мл раствора гидроксида калия концентрацией 2 % ($d_{p-p}^{\text{KOH}} = 1,016 \text{ г/см}^3$).

Решение. 1. Найти массу и количество вещества серной кислоты

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

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

2. Найти массу и количество вещества гидроксида калия

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

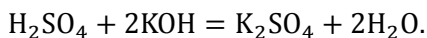
$$n_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = \frac{2,44}{56} = 0,044 \text{ моль.}$$

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

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{p-p}^{\text{H}_2\text{SO}_4} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V_{p-p}^{\text{H}_2\text{SO}_4} d_{p-p}^{\text{H}_2\text{SO}_4} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100 \cdot 1,015 - 2,54 = 101,5 - 2,54 = 98,96 \text{ г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{KOH}} = m_{p-p}^{\text{KOH}} - m_{\text{KOH}} = V_{p-p}^{\text{KOH}} d_{p-p}^{\text{KOH}} - m_{\text{KOH}} = 120 \cdot 1,016 - 2,44 = 121,92 - 2,44 = 119,48 \text{ г.}$$

4. Составить уравнение реакции между серной кислотой и гидроксидом калия



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

5. Составить материальный баланс реакции (таблица 5)

Таблица 5

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

6. Найти массу воды в конечном растворе

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{KOH}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{р-ция}} = 98,96 + 119,48 + 0,044 \cdot 18 = 219,23 \text{ г.}$$

7. Вычислить моляльные концентрации ионов в конечном растворе

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

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

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

8. Вычислить ионную силу конечного раствора

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

9. Вычислить коэффициент активности катионов водорода

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

10. Вычислить pH конечного раствора

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

4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Вычислить pH раствора по приведенным ниже данным.

1. После выщелачивания боксита по следующим данным: масса руды 1 т; $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 80\%$; $V(\text{NaOH})=3,1 \text{ м}^3$; $\omega(\text{NaOH})=15\%$, $d_{\text{р-р}} = 1,164 \text{ г/мл}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

12. После смешивания 30 мл раствора, содержащему 10 г серной кислоты в 100 мл раствора, 40 мл раствора NaOH, содержащего 9 г гидроксида натрия в 100 мл раствора и 1 л воды.

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

14. После смешивания 500 мл раствора гидроксида бария концентрацией 1,5 % (плотность $1,008 \text{ г/см}^3$) и 300 мл 2 % раствора серной кислоты (плотность $1,012 \text{ г/см}^3$).

15. После смешивания 500 мл 4 % раствора гидроксида натрия (плотность $1,043 \text{ г/см}^3$) и 300 мл 2 % раствора серной кислоты (плотность $1,012 \text{ г/см}^3$).

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

17. После смешивания 5 г карбоната магния и 200 мл раствора азотной кислоты, концентрацией 4 % (плотность $1,01 \text{ г/см}^3$).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

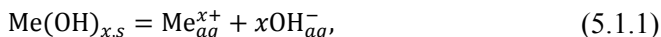
32. Найти объем раствора 0,005 М соляной кислоты, если после добавления к нему 0,5 л раствора гидроксида бария концентрацией 0,003 моль/л получился раствора с pH = 4,03.

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

5. рН ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Значение рН, при котором из данного раствора начинает выпадать осадок гидроксида, называют рН гидратообразования. Для расчета этой характеристики используют равновесие растворимости гидроксида металла (уравнение 5.1.1):



для которого произведение растворимости выражается уравнением (5.1.2):

$$L_{\text{Me}(\text{OH})_x} = a_{\text{Me}_{aq}^{x+}} a_{\text{OH}_{aq}^{-}}^x = \gamma_{\pm}^{\text{Me}(\text{OH})_x} [\text{Me}_{aq}^{x+}] a_{\text{OH}_{aq}^{-}}^x, \quad (5.1.2)$$

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

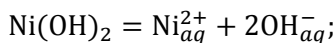
Активность гидроксид ионов рассчитывается по уравнению (5.1.3):

$$a_{\text{OH}_{aq}^{-}} = x \sqrt{\frac{L_{\text{Me}(\text{OH})_x}}{\gamma_{\pm}^{\text{Me}(\text{OH})_x} [\text{Me}_{aq}^{x+}]}}. \quad (5.1.3)$$

5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 9. Вычислить рН гидратообразования для раствора сульфата никеля с концентрацией 0,01 моль/л ($L_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1,2 \cdot 10^{-16}$).

Решение. 1. Составить уравнение растворимости гидроксида никеля



и его произведение растворимости

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

2. Вычислить ионную силу раствора сульфата никеля

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

3. Рассчитать средний ионный коэффициент активности гидроксида никеля

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

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

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

5. Найти величину рН гидратообразования никеля (II)

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

5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Определить рН гидратообразования (таблица 6):

Таблица 6

Варианты заданий

№	Соль	Концентрация, моль/кг	№	Соль	Концентрация, моль/кг
1	AlCl_3	0,01	2	MgCl_2	0,38
3	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	0,52	4	MnSO_4	0,062
5	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0,046	6	NiCl_2	0,031
7	CaCl_2	0,023	8	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,004
9	CdCl_2	0,15	10	$\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$	0,002
11	CoSO_4	0,006	12	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$	0,001
13	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0,059	14	SnCl_2	0,012
15	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,038	16	SnCl_4	0,003
№	Соль	Концентрация, моль/кг	№	Соль	Концентрация, моль/кг
17	FeSO_4	0,064	18	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,055
19	FeCl_3	0,26	20	$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$	0,001
21	LaCl_3	0,008	22	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	0,0012
23	ZrOCl_2	0,056	24	ZnSO_4	0,022

6. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ В СЕТИ ИНТЕРНЕТ

Основная литература

1. *Еремин В.В.* Основы физической химии. Теория. В двух частях. Учебное пособие / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко. М.: «Лаборатория знаний». 2015. 589 с. <https://e.lanbook.com/book/84118>

2. *Горшков В.И.* Основы физической химии. Учебник / В.И., Горшков, И.А. Кузнецов – М.: «Лаборатория знаний». 2017. – 410 с. <https://e.lanbook.com/book/97412>

3. *Салем Р.Р.* Физическая химия. Термодинамика. Учебное пособие / Р.Р. Салем. – М.: «Физматлит». 2004. – 352 с. <https://e.lanbook.com/book/59271>

4. *Черемисина О.В.* Физическая химия, Часть 1 Термодинамика: Учебное пособие / О.В.Черемисина, Т.Е. Литвинова – СПб.: Изд-во Инфо-да, 2019. – 92 с.

Дополнительная литература

1. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. Учебник. 4 издание, исправленное / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – М.: «Высшая школа». 2001. 527 с. http://www.studmed.ru/stromberg-ag-semchenko-dp-fizicheskaya-himiya_0216af111e9.html

2. *Древинг В.П.* Правило фаз с изложением основ термодинамики. Издание 2, переработанное и дополненное / В.П. Древинг, Я.А. Калашников – М., Изд-во Московского ун-та. 1964. 456 с. <https://www.twirpx.com/file/1287874/>

Базы данных, электронно-библиотечные системы, информационно-справочные и поисковые системы

1. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru

2. Справочно-поисковая система Консультант Плюс; www.consultant.ru/

3. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>

4. Электронно-библиотечная система «Znaniium.com»; <http://znaniium.com>

5. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>
6. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>
7. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.
8. Термические константы веществ. Электронная база данных. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
9. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>
10. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>