



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**Е.С. Махоткина
М.В. Шубина
С.А. Крылова**

РАСТВОРЫ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2014

Рецензенты:

Кандидат технических наук, доцент,
заместитель начальника ЦЛК,
ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»
В.Л. Корнилов

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей химии,
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»
(научно-исследовательский институт)
В.А. Смолко

Махоткина Е.С., Шубина М.В., Крылова С.А.

Растворы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Елена Станиславовна Махоткина, Марианна Вячеславовна Шубина, Светлана Александровна Крылова ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,7 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям «Металлургия» (150400), «Материаловедение и технология материалов» (150100), «Стандартизация и метрология» (221700), «Теплоэнергетика и теплотехника» (140100), «Техносферная безопасность» (280700), «Строительство» (270800), «Химическая технология» (240100), «Педагогическое образование» (050100), для изучения дисциплин «Общая и неорганическая химия», «Химия».

УДК 546

© Махоткина Е.С., Шубина М.В.,
Крылова С.А., 2014
© ФГБОУ ВПО «Магнитогорский
государственный технический
университет им. Г.И. Носова», 2014

Содержание

Введение	5
1. Способы выражения концентрации растворов	8
1.1 Концентрация растворов	8
1.2 Задания для самостоятельного решения	20
2. Разбавленные растворы неэлектролитов	24
2.1. Осмотическое давление	24
2.2. Давление пара. Первый закон Рауля	26
2.3. Температуры кипения и замерзания растворов. Второй закон Рауля	28
2.4. Задания для самостоятельного решения	31
3. Растворы электролитов	37
3.1. Степень диссоциации. Константа диссоциации	37
слабого электролита	37
3.2 Сильные электролиты. Активность. Ионная сила	40
3.3 Сильные электролиты. Изотонический коэффициент	45
3.4. Задания для самостоятельного решения	48
4. Реакции ионного обмена. Ионно-молекулярные уравнения	53
4.1. Составление ионно-молекулярных уравнений.....	54
по молекулярным	54
4.2. Составление молекулярных уравнений	55
по ионно-молекулярным	55
4.3. Задания для самостоятельного решения	56
5. Ионное произведение воды. Водородный показатель РН ..	61
5.1. Вычисление водородного показателя	62
5.2. Вычисление концентраций ионов H^+ и OH^- по известному значению водородного показателя.....	62
5.3. Вычисление рН в растворах слабых электролитов	63

5.4. Задания для самостоятельного решения	66
6. Гидролиз солей	68
6.1. Понятие о гидролизе. Типы гидролиза солей.....	68
6.2. Количественные характеристики процесса гидролиза	74
6.3. Задания для самостоятельного решения	79
7. Гетерогенные равновесия в системе «Осадок – Насыщенный раствор малорастворимого электролита». Произведение растворимости	81
7.1. Способы выражения растворимости	81
малорастворимых сильных электролитов	81
7.2. Произведение растворимости	82
малорастворимого сильного электролита	82
7.3. Вычисление произведения растворимости	85
малорастворимого электролита	85
7.4. Задания для самостоятельного решения	87
Библиографический список	90
Приложение	91

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными многокомпонентными системами, встречающимися в природе, используемыми в промышленности и в лабораторной практике, являются **растворы**. Воздух представляет собой газообразный раствор, содержащий азот, кислород, оксид углерода (IV) и другие газы. Вода морей, рек, озер, грунтовые воды – это жидкие растворы. Сплавы металлов и большинство минералов – это твердые растворы. Живые организмы состоят из растворов – кровь, лимфа, межклеточная жидкость. Многие химические реакции, протекающие в растворах, используют в промышленности: текстильной, металлообрабатывающей, фармацевтической, при производстве пластмасс, синтетических волокон, мыла и др. Таким образом, растворы играют особую роль в природе и практической деятельности человека.

Растворы – гомогенные системы переменного состава, находящиеся в состоянии химического равновесия. Растворы представляют собой дисперсные системы, в которых частицы одного вещества равномерно распределены в другом. При образовании *истинного раствора* (или собственно раствора) распределенное в среде вещество диспергировано (раздроблено) до молекулярного или ионного состояния. При этом молекулы или ионы одних компонентов равномерно распределены среди молекул других компонентов.

В отличие от большинства химических соединений, состав которых строго постоянен, количественные соотношения между компонентами, образовавшими раствор, могут изменяться в очень широких пределах.

Растворы – это как минимум двухкомпонентные системы. Если растворяемые вещества находятся в разных агрегатных состояниях, то обычно *растворителем* считают тот компонент, который в данных условиях находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор. Понятия «растворитель» и «растворенное вещество» в известной степени условны, если компоненты, образующие раствор, находятся в одном агрегатном состоянии. В этом случае растворителем называют компонент, количество которого много больше, чем другого (других). При образовании раствора из жидкости и газа или жидкости и твердого вещества растворителем, как правило, считают жидкость. При этом, если в образовании такого раствора принимает участие вода, то раствор называют *водным*.

Растворы классифицируют по разным признакам. В зависимости от фазового состояния различают газообразные, твердые и жидкие растворы. Газообразным раствором является воздух и вообще любые смеси газов; к твердым растворам относятся стекло, раствор одного металла в другом – сплавы; к жидким растворам относятся, например, растворы сахара или поваренной соли в воде, этилового спирта в воде и др. Наиболее распространены и изучены жидкие растворы, в частности водные. В этих растворах протекает большинство реакций, так как в них создаются благоприятные условия как для перемещения молекул и ионов, так и для их тесного сближения, необходимого для химического взаимодействия между компонентами раствора.

По количеству растворенного вещества растворы подразделяют на разбавленные и концентрированные. Однако такое деление является условным. Например, концентрированная серная кислота содержит 98% H_2SO_4 и 2% воды. 40%-ный раствор этой кислоты считается разбавленным. В то же время концентрированный раствор соляной кислоты содержит только 36% HCl . Условно разбавленными можно считать те растворы, в 1 л ($дм^3$) которых содержится не более 1 моль растворенного вещества.

В общем случае количественный состав раствора, расплава или любой смеси определяет физическая величина (размерная или безразмерная) – *концентрация*. Наряду с температурой и давлением концентрация является основным термодинамическим параметром состояния системы. Методы выражения количественного состава растворов имеют большое значение для химии и технологии.

При изучении курса общей и неорганической химии в высших учебных заведениях большое значение имеет приобретение навыков в решении задач, что является одним из критериев прочного усвоения дисциплины. Предлагаемое учебное пособие составлено в соответствии с основными образовательными программами (ООП) ФГОС ВПО по дисциплинам «Общая и неорганическая химия», «Химия» для студентов направлений «Металлургия» (150400), «Материаловедение и технология материалов» (150100), «Стандартизация и метрология» (221700), «Теплоэнергетика и теплотехника» (140100), «Техносферная безопасность» (280700), «Строительство» (270800), «Химическая технология» (240100), «Педагогическое образование» (050100) и включает следующие разделы: способы выражения концентрации растворов; разбавленные растворы неэлектролитов, в частности, их коллигативные свойства, первый и второй законы Рауля; растворы электролитов и

электролитическая диссоциация сильных и слабых электролитов, а также химические реакции ионного обмена, ионное произведение воды, гидролиз солей и смещение ионных равновесий.

Для осознанного решения задач в помощь студенту в каждом разделе представлены краткие теоретические сведения по соответствующей теме и рассмотрены примеры решения типовых задач. В конце каждого раздела приведены условия задач для самостоятельного решения, которые способствуют более глубокому усвоению теоретического курса. Изучение материалов данного пособия позволит учащимся уметь:

- описывать влияние концентраций растворенного вещества на давление паров растворителя, формулировать законы Рауля;
- объяснять причины проявления коллигативных свойств растворов – повышения температуры кипения, понижения температуры затвердевания и осмотического давления;
- объяснять различие между величинами изменения коллигативных свойств, вызываемого в растворах электролитов и неэлектролитов;
- провести различие между электролитами и неэлектролитами, объяснить смысл терминов «электролитическая диссоциация», «степень диссоциации», «константа диссоциации»;
- рассчитывать степень диссоциации, величину константы диссоциации слабых электролитов, используя закон разбавления;
- объяснять, что означает термин «ионное произведение воды», записывать выражение для ионного произведения воды;
- объяснять смысл символов pH и pOH , рассчитывать pH и pOH по заданным концентрациям $[H^+]$ и $[OH^-]$;
- узнавать наиболее распространенные сильные и слабые кислоты, сильные и слабые основания;
- предсказывать результат химического взаимодействия, включающего образование осадков, газов или неэлектролитов, а также записывать ионные уравнения этих реакций;
- предсказывать характер водного раствора конкретной соли;
- записывать уравнения гидролиза солей любого типа в молекулярной, полной ионной и сокращенной ионно-молекулярной формах, рассчитывать константу и степень гидролиза соли любого типа;
- понимать смысл термина «произведение растворимости» и записывать выражение $ПР$ для любого типа труднорастворимого электролита;
- рассчитывать по величине $ПР$ растворимость труднорастворимых веществ и предсказывать возможность образования или растворения осадков.

1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

1.1 Концентрация растворов

Раствором называется гомогенная система, образованная двумя или более веществами, которые, как правило, подразделяют на растворитель и растворенные вещества.

Растворителем называют то вещество, которое в чистом виде находится в такой же фазе, что и раствор. Для жидких растворов: если одна жидкость растворяется в другой, то растворителем обычно считается та, которой в растворе больше. Если одним из веществ раствора является вода, то, как правило, ее считают растворителем.

Одной из важнейших характеристик раствора является относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называется *концентрацией*. Качественно растворы делятся на *разбавленные* (с низким содержанием растворенного вещества) и *концентрированные* (с высоким содержанием растворенного вещества).

Количественно концентрация может выражаться самыми разными способами: отношением масс, объемов, чисел молей, массы к объему и, наоборот, числа молей к массе и объему и т. д. В химии общепринятыми являются следующие способы выражения концентрации:

- 1) массовая доля;
- 2) мольная доля;
- 3) молярная концентрация;
- 4) молярная концентрация эквивалентов;
- 5) моляльная концентрация;
- 6) титр.

Массовая доля растворенного вещества показывает, какую часть от массы всего раствора составляет масса растворенного вещества. Массовую долю определяют, как отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора и выражают следующим образом, доли единицы:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_p}$$

или, %

$$\omega_{i(\%)} = \frac{m_i}{m_p} \cdot 100,$$

где ω_i – массовая доля растворенного вещества i ;

m_i – масса растворенного вещества i , г;

m_p – масса раствора, г.

Массовая доля, выраженная в *процентах*, показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

Масса раствора может быть найдена по известному объему и плотности следующим образом:

$$m_p = \rho \cdot V_p,$$

где ρ – плотность раствора, г/мл;

V_p – объем раствора, мл.

Мольная доля растворенного вещества показывает, какую часть от общего количества вещества (моль) в растворе составляет количество растворенного вещества (моль). Мольную долю определяют по формуле:

$$N_i = \frac{n_i}{n_i + n_j},$$

где N_i – мольная доля растворенного вещества i ;

n_i – количество растворенного вещества i , моль;

n_j – количество растворителя j , моль.

Аналогично, можно определить мольную долю любого вещества в растворе. Сумма мольных долей всех веществ раствора равна 1:

$$\sum N_i = 1.$$

Количество вещества (моль) рассчитывают следующим образом:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i},$$

где m_i – масса вещества i , г;

M_i – молярная масса вещества i , г/моль.

Молярная концентрация (или *молярность*) показывает, какое количество растворенного вещества (моль) содержится в 1 л раствора. Молярную концентрацию определяют по формуле:

$$C_{M,i} = \frac{n_i}{V_p}, \text{ моль/л},$$

где $C_{M,i}$ – молярная концентрация растворенного вещества i ;

n_i – количество растворенного вещества i , моль;

V_p – объем раствора, л.

Например, $C_{M, HCl} = 0,1$ моль/л или $0,1$ М раствор HCl .

Молярная концентрация эквивалентов (или эквивалентная, или нормальная концентрация) показывает, какое количество моль-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Молярную концентрацию эквивалентов определяют по формуле:

$$C_{\text{Э},i} = \frac{n_{\text{Э},i}}{V_p}, \text{ моль-экв/л,}$$

где $C_{\text{Э},i}$ – молярная концентрация эквивалентов (или нормальность) растворенного вещества i ;

$n_{\text{Э},i}$ – количество растворенного вещества i , моль-экв;

V_p – объем раствора, л;

Например, $C_{\text{Э}, HCl} = 0,1$ моль-экв/л или $0,1$ Н раствор HCl .

Количество моль-эквивалентов вещества может быть определено по формуле:

$$n_{\text{Э},i} = \frac{m_i}{M_{\text{Э},i}},$$

где m_i – масса вещества i , г;

$M_{\text{Э},i}$ – молярная масса эквивалентов вещества i , г/моль-экв.

Молярная масса эквивалентов вещества рассчитывается следующим образом:

$$M_{\text{Э},i} = f_{\text{Э},i} \cdot M_i = \frac{M_i}{Z_i},$$

где M_i – молярная масса вещества i , г/моль;

$f_{\text{Э},i}$ – фактор эквивалентности – число, показывающее, какую часть от реальной частицы (молекулы, атома, иона и т.д.) вещества i составляет 1 эквивалент этого вещества:

$$f_{\text{Э},i} = \frac{1}{Z_i};$$

Z_i – число эквивалентности – число, показывающее, сколько эквивалентов вещества i , условно содержится в одной формульной единице вещества i ; в реакциях ионного обмена число эквивалентности равно суммарному заряду катионов (или анионов) вещества, участвующих в реакции:

$$Z_i = (\text{число катионов}) \times (\text{заряд катиона}) = \\ = (\text{число анионов}) \times (\text{заряд аниона}).$$

Например: для вещества Na_3PO_4 заряд катиона Na^+ равен 1, число катионов равно 3, следовательно:

$$Z_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 3 \cdot 1 = 3,$$

$$f_{\text{Э}, \text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3}.$$

Моляльная концентрация (или моляльность) показывает, какое количество растворенного вещества (моль) приходится на 1 кг растворителя. Моляльность определяют по формуле:

$$C_{m,i} = \frac{n_i}{m_s}, \text{ моль/кг},$$

где $C_{m,i}$ – моляльная концентрация растворенного вещества i ;

n_i – количество растворенного вещества i , моль;

m_s – масса растворителя, кг.

Например, $C_{m, \text{HCl}} = 0,1 \text{ моль/кг}$ или $0,1 \text{ м}$ раствор HCl .

Титр показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл раствора. Титр определяют по формуле или T :

$$T_i = \frac{m_i}{V_p}, \text{ г/мл},$$

где T_i – титр раствора вещества i ;

m_i – масса растворенного вещества i , г;

V_p – объем раствора, мл.

По известной величине одной из концентраций раствора можно рассчитать все остальные виды концентраций. Для проведения такого пересчета концентраций надо принять определенное количество раствора или растворителя за единицу (или другую удобную для расчета величину), а затем найти все необходимые характеристики раствора и величины концентраций по соответствующим формулам.

Если даны величины молярной, эквивалентной концентраций или титр, то для расчетов удобно принять объем раствора, равным 1 л (1000 мл), для моляльной концентрации – массу растворителя, равную 1 кг, для массовой доли – массу раствора 100 г, а для мольной доли – сумму количества моль растворителя и растворенного вещества, равной единице.

При переходе от молярной концентрации к эквивалентной, и наоборот, следует учитывать соотношение между молярной мас-

сой соединения и молярной массой его эквивалента. Молярная масса эквивалента вещества меньше его молярной массы в Z (число эквивалентности) раз. Поэтому эквивалентная концентрация вещества больше его молярной концентрации во столько же раз:

$$C_{\text{э},i} = C_{M,i} \cdot Z_i.$$

Например, для растворов соединений типа HCl , KOH и других, у которых молярная масса эквивалентов совпадает с молярной массой (т. к. $Z_i = 1$), молярная и эквивалентная концентрации численно равны. Для соединений типа $CaCl_2$, H_2SO_4 и других, у которых молярная масса эквивалента в 2 раза меньше, чем молярная масса (т. к. $Z_i = 2$), эквивалентные концентрации растворов этих веществ будут в 2 раза выше, чем молярные.

Для перехода от содержания вещества в массовых долях к молярным и эквивалентным концентрациям и обратно необходимо учитывать плотность растворов для определения их масс или объемов.

Рассмотрим пример вычислений, связанных с пересчетом концентрации растворов из одних способов выражения в другие.

Пример 1.1

Для 3Н раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4) (или раствора с эквивалентной концентрацией 3 моль-экв/л) и плотностью 1,1 г/мл вычислить молярную и моляльную концентрации, массовую долю, мольные доли растворенного вещества и растворителя, а также титр.

Решение

По условию дана эквивалентная концентрация:

$C_{\text{э}, H_3PO_4} = 3 \text{ моль-экв/л}$. Это означает, что в 1 л раствора содержится 3 моль-эквивалента растворенного вещества. Следовательно, для пересчета концентраций удобно принять

$$V_p = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}.$$

Рассчитаем остальные параметры данного раствора:

$$m_p; n_{\text{э}, H_3PO_4}; m_{H_3PO_4}; m_{H_2O}; n_{H_3PO_4}; n_{H_2O}.$$

1. Определим массу раствора, зная его объем и плотность

$$m_p = V_p \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г}.$$

2. Определим количество моль-эквивалентов растворенного вещества, используя формулу для расчета данной по условию задачи концентрации:

$$C_{\text{Э}, \text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{Э}, \text{H}_3\text{PO}_4}}{V_p},$$

откуда

$$n_{\text{Э}, \text{H}_3\text{PO}_4} = C_{\text{Э}, \text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_p = 3 \cdot 1 = 3 \text{ моль-экв.}$$

3. Рассчитаем массу растворенного вещества, зная количество моль-эквивалентов в растворе:

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{Э}, \text{H}_3\text{PO}_4} \cdot M_{\text{Э}, \text{H}_3\text{PO}_4},$$

где

$$M_{\text{Э}, \text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{Z_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{1 \cdot 3 + 31 + 16 \cdot 4}{3 \cdot 1} = \frac{98}{3} = 32,667 \text{ г/моль-экв},$$

тогда

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3 \cdot 32,667 = 98 \text{ г.}$$

4. Определим массу растворителя (воды), зная массу раствора и растворенного вещества:

$$m_p = m_{\text{H}_3\text{PO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}},$$

откуда

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_p - m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1100 - 98 = 1002 \text{ г} = 1,002 \text{ кг.}$$

5. Рассчитаем количество растворенного вещества (моль) по известному количеству моль-эквивалентов:

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{Э}, \text{H}_3\text{PO}_4}}{Z_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{3}{3} = 1 \text{ моль},$$

или рассчитаем *другим способом* – по известной массе растворенного вещества:

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{98}{98} = 1 \text{ моль.}$$

6. Определим количество вещества растворителя (моль), зная массу растворителя (воды):

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1002}{1 \cdot 2 + 16} = \frac{1002}{18} = 55,667 \text{ моль.}$$

7. Определим требуемые по условию задачи концентрации раствора, подставляя найденные параметры раствора в соответствующие формулы:

$$C_{M,H_3PO_4} = \frac{n_{H_3PO_4}}{V_p} = \frac{1}{1} = 1 \text{ моль/л.}$$

Значение молярной концентрации может быть определено другим способом: по известному значению нормальной концентрации ($C_{\text{н},H_3PO_4}$) и эквивалентному числу ($Z_{H_3PO_4}$)

$$C_{M,H_3PO_4} = \frac{C_{H,H_3PO_4}}{Z_{H_3PO_4}} = \frac{3}{3} = 1 \text{ моль/л.}$$

$$C_{m,H_3PO_4} = \frac{n_{H_3PO_4}}{m_{H_2O(\kappa\text{э})}} = \frac{1}{1,002} = 1 \text{ моль/кг.}$$

$$\omega_{H_3PO_4} = \frac{m_{H_3PO_4}}{m_p} \cdot 100 = \frac{98}{1100} \cdot 100 = 8,9\%.$$

$$N_{H_3PO_4} = \frac{n_{H_3PO_4}}{n_{H_3PO_4} + n_{H_2O}} = \frac{1}{1 + 55,667} = 0,018;$$

$$N_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_3PO_4} + n_{H_2O}} = \frac{55,667}{1 + 55,667} = 0,982$$

или другим способом:

$$N_{H_2O} = 1 - N_{H_3PO_4} = 1 - 0,018 = 0,982.$$

$$T_{H_3PO_4} = \frac{m_{H_3PO_4}}{V_{p(\text{мл})}} = \frac{98}{1000} = 0,098 \text{ г/мл.}$$

Ответ: $C_{M,H_3PO_4} = 1 \text{ моль / л; } C_{m,H_3PO_4} = 1 \text{ моль / кг;}$

$\omega_{H_3PO_4} = 8,9\%; N_{H_3PO_4} = 0,018; N_{H_2O} = 0,982;$

$T_{H_3PO_4} = 0,098 \text{ г/мл.}$

Приготовление водного раствора может быть осуществлено посредством выполнения следующих операций:

- растворение безводного вещества в воде;

- растворение кристаллогидрата в воде;
- смешение растворов разных концентраций;
- разбавление более концентрированного раствора.

Рассмотрим вычисления, которые требуется произвести для приготовления раствора последним из перечисленных способов – разбавление более концентрированного раствора. При решении задач по приготовлению растворов *необходимо помнить, что суммировать и вычитать можно только массы растворенных веществ и растворителя, а не их объемы*. Поэтому, зная объемы соответствующих веществ, надо определить их массы по известной плотности, а затем производить дальнейшие расчеты.

Пример 1.2

Вычислить объем концентрированного раствора серной кислоты (H_2SO_4) с массовой долей 96 % и плотностью 1,84 г/мл и объем дистиллированной воды, необходимые для приготовления 500 мл разбавленного 1М раствора серной кислоты (или раствора с концентрацией 1 моль/л) и плотностью 1,1 г/мл.

Решение:

1. Определим для приготовленного разбавленного раствора массу растворенного вещества, используя формулу для расчета молярной концентрации:

$$C_{M, H_2SO_4}^p = \frac{n_{H_2SO_4}^p}{V_p^p},$$

откуда

$$n_{H_2SO_4}^p = C_{M, H_2SO_4}^p \cdot V_p^p = 1 \cdot 0,5 = 0,5 \text{ моль}.$$

По количеству растворенного вещества (моль) и его молярной массе, можно определить массу вещества:

$$m_{H_2SO_4}^p = n_{H_2SO_4}^p \cdot M_{H_2SO_4} = 0,5 \cdot (1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4) = 49 \text{ г}.$$

Массы растворенного вещества в приготовленном разбавленном и исходном концентрированном растворах одинаковы:

$$m_{H_2SO_4}^k = m_{H_2SO_4}^p = 49 \text{ г}.$$

2. Рассчитаем массу исходного концентрированного раствора, которая содержит 49 г растворенного вещества:

$$\omega_{H_2SO_4}^{\kappa} = \frac{m_{H_2SO_4}^{\kappa}}{m_p^{\kappa}} \cdot 100,$$

откуда

$$m_p^{\kappa} = \frac{m_{H_2SO_4}^{\kappa}}{\omega_{H_2SO_4}^{\kappa}} \cdot 100 = \frac{49}{96} \cdot 100 = 51,042 \text{ г}.$$

3. Определим объем концентрированного раствора, зная его массу и плотность:

$$V_p^{\kappa} = \frac{m_p^{\kappa}}{\rho^{\kappa}} = \frac{51,042}{1,84} = 27,740 \text{ мл}.$$

4. Рассчитаем объем дистиллированной воды для приготовления разбавленного раствора, для чего сначала определим ее массу:

$$m_{H_2O} = m_p^p - m_p^{\kappa},$$

где

$$m_p^p = V_p^p \cdot \rho^p = 500 \cdot 1,1 = 550 \text{ г},$$

тогда

$$m_{H_2O} = 550 - 51,042 = 498,958 \text{ г}.$$

Зная массу дистиллированной воды и плотность, найдем ее объем:

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{498,958}{1} = 498,958 \text{ мл} \approx 499 \text{ мл}.$$

Ответ: для приготовления разбавленного раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л объемом 500 мл необходимо к 499 мл дистиллированной воды добавить 27,74 мл концентрированного раствора H_2SO_4 с массовой долей 96 %.

Известные значения концентраций растворов позволяют вычислить объемы растворов реагирующих друг с другом веществ. Эти расчеты можно осуществлять *двумя способами*:

- 1) по массе или количеству (в моль) реагирующих веществ;
- 2) по количеству моль-эквивалентов реагирующих веществ.

Первым способом расчеты ведут по уравнению реакции следующим образом: сначала определяют массу или количество (моль) растворенного вещества А, содержащееся в заданном объеме его раствора известной концентрации, а затем по уравнению реакции рассчитывают массу или количество (моль) другого веще-

ства В, реагирующего с данным. По найденным массе или количеству (моль) вещества В, зная концентрацию и плотность его раствора, определяют объем раствора.

При расчетах *вторым способом* используют величины нормальных концентраций, что значительно упрощает вычисления, т. к. в данном случае можно применять **закон эквивалентов**: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Это, например, означает, что 0,3 моль-эквивалентов $BaCl_2$ реагирует с 0,3 моль-эквивалентов $AgNO_3$, и при этом осаждается 0,3 моль-эквивалентов $AgCl$.

Исходя из формулы для расчета эквивалентной концентрации, произведение эквивалентной концентрации раствора на его объем (в литрах) есть число моль-эквивалентов, содержащееся в данном объеме:

$$n_{э,i} = C_{э,i} \cdot V_i.$$

Обозначив эквивалентные концентрации растворов двух реагирующих веществ через $C_{э,1}$ и $C_{э,2}$, а объемы этих растворов через V_1 и V_2 , согласно закону эквивалентов, получим:

$$C_{э,1} \cdot V_1 = C_{э,2} \cdot V_2.$$

Используя указанное соотношение, по известным Эквивалентным концентрациям растворов и объему раствора одного из реагирующих веществ можно определить объем раствора другого вещества. Кроме того, если растворы реагирующих веществ имеют одинаковые эквивалентные концентрации, то для проведения реакции надо взять их равные объемы.

Пример 1.3

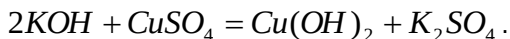
Какой объем 0,2 М раствора щелочи KOH требуется для реакции с 20 мл раствора сульфата меди ($CuSO_4$), массовая доля которого составляет 10 %, а плотность – 1,11 г/мл.

Решение

1 способ

(по массе или количеству (моль) реагирующих веществ)

1. Уравнение реакции заданных веществ имеет следующий вид



2. Определим массу растворенного вещества $CuSO_4$, содержащегося в растворе и вступившего в реакцию, зная концентрацию раствора $CuSO_4$:

$$\omega_{CuSO_4} = \frac{m_{CuSO_4}}{m_{p, CuSO_4}} \cdot 100,$$

откуда

$$m_{CuSO_4} = \frac{\omega_{CuSO_4} \cdot m_{p, CuSO_4}}{100},$$

где

$$m_{p, CuSO_4} = V_{p, CuSO_4} \cdot \rho = 20 \cdot 1,11 = 22,2 \text{ г},$$

тогда

$$m_{CuSO_4} = \frac{10 \cdot 22,2}{100} = 2,22 \text{ г}.$$

3. Найдем количество растворенного вещества $CuSO_4$, моль:

$$n_{CuSO_4} = \frac{m_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}} = \frac{2,22}{64 + 32 + 16 \cdot 4} = \frac{2,22}{160} = 0,014 \text{ моль}.$$

4. По уравнению реакции (см. п. 1 решения) определим количество (моль) щелочи KOH , которое вступит в реакцию с 0,014 моль $CuSO_4$:

$$\frac{n_{CuSO_4}}{1} = \frac{n_{KOH}}{2},$$

откуда

$$n_{KOH} = 2 \cdot n_{CuSO_4} = 2 \cdot 0,014 = 0,028 \text{ моль}.$$

5. Рассчитаем объем раствора щелочи KOH , содержащего 0,028 моль растворенного вещества, зная молярную концентрацию раствора:

$$C_{M_{KOH}} = \frac{n_{KOH}}{V_{p, KOH}},$$

откуда

$$V_{p, KOH} = \frac{n_{KOH}}{C_{M_{KOH}}} = \frac{0,028}{0,2} = 0,14 \text{ л} = 140 \text{ мл}.$$

Ответ: для реакции с 20 мл 10 % раствора $CuSO_4$ требуется 140 мл 0,2 М раствора KOH .

2 способ

(по количеству моль-эквивалентов реагирующих веществ)

Для использования данного метода необходимо выразить концентрации растворов реагирующих веществ через эквивалентные концентрации.

1. Определим эквивалентную концентрацию для раствора CuSO_4 с массовой долей 10 %.

1.1. Найдем массу раствора CuSO_4 , зная его объем и плотность:

$$m_{p, \text{CuSO}_4} = V_{p, \text{CuSO}_4} \cdot \rho = 20 \cdot 1,11 = 22,2 \text{ г.}$$

- 1.2. Рассчитаем массу растворенного вещества CuSO_4 из формулы для определения массовой доли:

$$m_{\text{CuSO}_4} = \frac{\omega_{\text{CuSO}_4} \cdot m_{p, \text{CuSO}_4}}{100} = \frac{10 \cdot 22,2}{100} = 2,22 \text{ г.}$$

- 1.3. Определим количество моль-эквивалентов CuSO_4 , зная его массу:

$$n_{\text{Э}, \text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{Э}, \text{CuSO}_4}},$$

где

$$M_{\text{Э}, \text{CuSO}_4} = \frac{M_{\text{CuSO}_4}}{Z_{\text{CuSO}_4}} = \frac{64 + 32 \cdot 16 \cdot 4}{2 \cdot 1} = \frac{160}{2} = 80 \text{ г / мольэкв.}$$

Тогда

$$n_{\text{Э}, \text{CuSO}_4} = \frac{2,22}{80} = 0,028 \text{ мольэкв.}$$

- 1.4. Найдем эквивалентную концентрацию раствора CuSO_4 :

$$C_{H, \text{CuSO}_4} = \frac{n_{\text{Э}, \text{CuSO}_4}}{V_{p, \text{CuSO}_4}} = \frac{0,028}{0,02} = 1,4 \text{ мольэкв / л.}$$

2. Определим нормальную концентрацию раствора KOH по его молярной концентрации

$$C_{H, \text{KOH}} = C_{M, \text{KOH}} \cdot Z_{\text{KOH}} = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \text{ мольэкв / л.}$$

3. Рассчитаем объем раствора KOH , необходимого для реакции с 20 мл раствора CuSO_4 :

$$C_{\text{Э}, \text{KOH}} \cdot V_{p, \text{KOH}} = C_{\text{Э}, \text{CuSO}_4} \cdot V_{p, \text{CuSO}_4},$$

отсюда

$$V_{p,KOH} = \frac{C_{Э,CuSO_4} \cdot V_{p,CuSO_4}}{C_{Э,KOH}} = \frac{1,4 \cdot 0,02}{0,2} = 0,14 л = 140 мл.$$

Ответ: для реакции с 20 мл 10 % раствора $CuSO_4$ требуется 140 мл 0,2 М раствора KOH .

1.2 Задания для самостоятельного решения

Задача 1. Для раствора А (концентрация =, плотность =) рассчитать указанные в задании концентрации.

Таблица 1

Исходные данные к задаче 1

Вариант	Раствор А	Концентрация	Плотность ρ , г/мл	Рассчитать концентрации
1	Na_2CO_3	0,5М	1,05	$\omega(\%)$; $C_{Э}$; C_m ; T
2	$HClO_4$	6 %	1,04	$C_{Э}$; C_m ; T ; C_M
3	H_2SO_4	0,45Н	1,14	C_m ; T ; C_M ; $N_{H_2SO_4}$
4	$NiCl_2$	0,16М	1,02	ω ; $C_{Э}$; C_m ; T
5	HCl	3Н	1,05	C_m ; T ; C_M ; $\omega(\%)$
6	H_2SO_4	15 %	1,10	C_m ; $C_{Э}$; C_M ; $N_{H_2SO_4}$
7	$Na_2S_2O_3$	1,4Н	1,08	C_m ; T ; C_M ; $\omega(\%)$
8	H_2SO_4	2,2Н	1,07	C_m ; T ; C_M ; $N_{H_2SO_4}$
9	$ZnCl_2$	0,8М	1,08	ω ; $C_{Э}$; C_m ; T
10	H_3PO_4	3,1Н	1,05	C_m ; T ; C_M ; $\omega(\%)$
11	Na_2CO_3	2 %	1,02	$C_{Э}$; C_m ; T ; C_M
12	H_2SO_4	1,1М	1,07	ω ; $C_{Э}$; C_m ; T
13	KOH	0,2Н	1,09	C_m ; T ; C_M ; $\omega(\%)$
14	$BaCl_2$	2 %	1,02	$C_{Э}$; C_m ; T ; C_M
15	CH_3COOH H	9 %	1,01	CM ; $CЭ$; Cm ; T

Окончание табл. 1

Вариант	Раствор А	Концентрация	Плотность ρ , г/мл	Рассчитать концентрации
16	$ZnCl_2$	1,6Н	1,08	C_m ; T ; C_M ; N_{ZnCl_2}
17	$NaOH$	2,8М	1,11	C_{Σ} ; C_m ; $\omega_{(%)}$; T
18	HCl	20 %	1,10	C_{Σ} ; C_m ; T ; C_M
19	CH_3COOH H	2,7Н	1,02	C_M ; ω ; C_m ; T
20	$FeCl_2$	2Н	1,08	C_m ; T ; C_M ; N_{FeCl_2}
21	$FeCl_3$	4,4Н	1,18	C_M ; ω ; C_m ; T
22	$CaCl_2$	0,9М	1,08	C_{Σ} ; C_m ; $\omega_{(%)}$; T
23	H_3PO_4	12 %	1,06	C_{Σ} ; C_m ; T ; C_M
24	$ZnSO_4$	2 %	1,02	C_m ; C_{Σ} ; C_M ; N_{ZnSO_4}
25	$Fe_2(SO_4)_3$	0,27М	1,08	ω ; C_{Σ} ; C_m ; T

Задача 2. Вычислить объем концентрированного раствора А (концентрация =; плотность =) и объем дистиллированной воды, необходимые для приготовления разбавленного раствора В (объем =; концентрация =; плотность =).

Таблица 2

Исходные данные к задаче 2

Вариант	Исходный раствор А			Приготовленный раствор В		
	вещество	концентрация	ρ , г/мл	объем раствора	концентрация	ρ , г/мл
1	$FeCl_3$	40 %	1,42	500 мл	4,4Н	1,18
2	H_3PO_4	39Н	1,61	500 мл	12 %	1,06
3	$Fe_2(SO_4)_3$	1,5М	1,20	100 мл	0,27М	1,08
4	$ZnCl_2$	8,35Н	1,42	3,0 л	0,8М	1,08
5	$Na_2S_2O_3$	3,5М	1,38	250 мл	1,4Н	1,08
6	HCl	34 %	1,17	250 мл	3Н	1,05
7	H_2SO_4	1,6М	1,09	20 л	0,45Н	1,01

Окончание табл. 2

Вариант	Исходный раствор А			Приготовленный раствор В		
	вещество	концентрация	ρ , г/мл	объем раствора	концентрация	ρ , г/мл
8	Na_2CO_3	14 %	1,14	500 мл	0,5М	1,05
9	CH_3COOH	80 %	1,07	0,4 л	2,7Н	1,02
10	$NaOH$	18Н	1,51	20 л	2,8М	1,11
11	CH_3COOH	10,6М	1,06	250 мл	9 %	1,01
12	KOH	50 %	1,51	20 л	0,2Н	1,09
13	Na_2CO_3	1,76М	1,17	0,5 л	2 %	1,02
14	$CaCl_2$	40 %	1,40	0,25 л	0,9М	1,08
15	$ZnSO_4$	30 %	1,38	10 л	2 %	1,02
16	H_3PO_4	60 %	1,43	2,0 л	3,1Н	1,05
17	H_2SO_4	80 %	1,73	0,5 л	2,2Н	1,07
18	H_2SO_4	20Н	1,54	300 мл	15 %	1,10
19	$NiCl_2$	30 %	1,35	5,0 л	0,16М	1,02
20	$HClO_4$	3,6М	1,20	0,25 л	6 %	1,04
21	$FeCl_2$	4,75М	1,43	200 мл	2Н	1,08
22	HCl	11,6М	1,18	5,0 л	20 %	1,10
23	KOH	26 %	1,25	5,0 л	1,6Н	1,08
24	$BaCl_2$	26 %	1,28	100 мл	2 %	1,02
25	H_2SO_4	28Н	1,73	250 мл	1,1М	1,07

Задача 3. Какой объем раствора А (концентрация =; плотность =) потребуется для реакции с раствором В (объем =; концентрация =; плотность =).

Таблица 3

Исходные данные к задаче 3

Вариант	Раствор А			Раствор В			
	вещество	концентрация	ρ , г/мл	вещество	объем, мл	концентрация	ρ , г/мл
1	$CaCl_2$	2М	-	$AgNO_3$	25	20 %	1,01
2	$FeCl_3$	10 %	1,08	$NaOH$	50	0,4Н	-

Окончание табл. 3

Вариант	Раствор А			Раствор В			
	вещество	концентрация	ρ , г/мл	вещество	объем, мл	концентрация	ρ , г/мл
3	$CuSO_4$	10 %	1,11	K_2S	10	0,1М	-
4	BaJ_2	0,2М	-	$Pb(CH_3COO)_2$	10	20 %	1,17
5	$Cd(NO_3)_2$	0,2Н	-	Na_2S	20	2 %	1,02
6	$Cr_2(SO_4)_3$	0,2Н	-	$Pb(CH_3COO)_2$	25	10 %	1,08
7	$CuCl_2$	0,4М	-	KOH	20	11 %	1,10
8	KOH	3,4 %	1,33	H_2SO_4	25	0,1Н	-
9	$BaCl_2$	2М	-	K_2SO_4	50	2 %	1,01
10	$Ca(OH)_2$	2,6 %	1,02	HCl	10	0,2Н	-
11	$NaOH$	2Н	-	H_2SO_4	15	20 %	1,14
12	$NaCl$	25 %	1,19	$Pb(CH_3COO)_2$	15	4М	-
13	$Ca(OH)_2$	0,1Н	-	H_2SO_4	10	5 %	1,03
14	$Cu(NO_3)_2$	0,5Н	-	KOH	20	11 %	1,10
15	$NaOH$	20 %	1,22	H_2SO_4	12	0,1Н	-
16	$Fe_2(SO_4)_3$	0,1Н	-	KOH	10	15,2 %	1,14
17	Na_2S	10 %	1,11	$FeSO_4$	15	20 %	1,21
18	$MgCl_2$	20 %	1,17	$Pb(NO_3)_2$	50	0,1Н	-
19	KOH	10 %	1,09	H_2SO_4	20	0,1Н	-
20	KCl	3Н	-	$AgNO_3$	30	10 %	1,09
21	$CuSO_4$	0,2М	-	KOH	25	9 %	1,08
22	Na_2CO_3	10 %	1,1	$BaCl_2$	50	2 %	1,02
23	K_2S	0,5Н	-	$FeCl_3$	20	2 %	1,01
24	$SrCl_2$	10 %	1,09	$AgNO_3$	15	2Н	-
25	$Al_2(SO_4)_3$	0,1Н	-	$BaCl_2$	25	10 %	1,09

2. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для количественного описания свойств растворов используют модель идеального раствора. *Идеальным* называют *раствор*, в котором силы межмолекулярного взаимодействия отдельных компонентов одинаковы и между компонентами нет химического взаимодействия. Каждый компонент ведет себя в идеальном растворе независимо от остальных компонентов, и свойства раствора при данных условиях определяются только концентрацией растворённого вещества. Из реальных растворов только разбавленные растворы неэлектролитов могут по своим свойствам приближаться к идеальным.

Четыре свойства разбавленных растворов неэлектролитов объединяются под названием *коллигативных свойств*:

- явление осмотического давления;
- понижение давления пара растворителя над раствором;
- повышение температуры кипения раствора;
- понижение температуры замерзания раствора.

Количественное выражение этих свойств зависит только от числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества и от количества растворителя.

2.1. Осмотическое давление

Если взять два раствора разной концентрации и разделить их полупроницаемой перегородкой (то есть, проницаемой только для растворителя), то возникнет поток молекул растворителя через перегородку от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией. Такая односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*. Осмос можно прекратить, если повысить, давление в растворе с большей концентрацией. Разность давлений, при которой прекращается диффузия растворителя, называется *осмотическим давлением* (π).

Осмотическое давление π зависит от температуры и концентрации растворенного вещества, что выражается уравнением, аналогичным уравнению состояния идеального газа:

$$\pi = \frac{m_B \cdot R \cdot T}{M_B \cdot V_P},$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

M_B – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль;

V_p – объем раствора, м^3 ;

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

T – температура , К ;

π – осмотическое давление, Па.

При выражении объема в литрах уравнение примет следующий вид:

$$\pi = \frac{m_B \cdot R \cdot T \cdot 1000}{M_B \cdot V_p} \text{ или } \pi = C_B \cdot R \cdot T \cdot 1000 ,$$

где C_B – молярная концентрация раствора, моль/л .

Согласно *Закону Вант-Гоффа*, осмотическое давление численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось в состоянии идеального газа и занимало объем, равный объему раствора.

По уравнению Вант-Гоффа можно определить молярную концентрацию, а соответственно и молярную массу вещества.

Пример 2.1

Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 72 г маннита, равно $9,00 \cdot 10^5$ Па при 0°C . Определите формулу маннита, если известно, что вещество содержит 39,56% углерода, 7,69% водорода и 52,75% кислорода.

Решение

Найдем молярную массу маннита из формулы

$$\Pi = \frac{m_B \cdot 10^3 \cdot R \cdot T}{(M_R \cdot V_p)} ;$$

$$M_B = \frac{m_B \cdot R \cdot T \cdot 10^3}{(V_p \cdot \Pi)} = \frac{72 \cdot 8,31 \cdot 271 \cdot 10^3}{(9 \cdot 10^5 \cdot 1)} = 181,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}} .$$

Молекулярная масса будет равна 181,49 а.е.м.

Найдем простейшую формулу маннита. Обозначим число атомов C , H и O в молекуле соответственно через x , y , z .

$$x : y : z = \frac{39,56}{12} : \frac{7,69}{1} : \frac{52,75}{16} = 3,30 : 7,69 : 3,30 = 1 : 2,3 : 1.$$

Простейшая формула $CH_{2,3}O$.

Этой формуле соответствует молекулярная масса, равная $12+2,3 \cdot 16=30,3$ а.е.м., что отличается от найденного выше значения в 6 раз ($81,49 : 30,3 = 6$). Следовательно, истинная формула будет $C_6H_{14}O_6$.

2.2. Давление пара. Первый закон Рауля

Давление насыщенного пара определяет при данной температуре равновесие между жидким и газообразным состоянием вещества, которое устанавливается на границе раздела фаз. В растворе, по сравнению с чистым растворителем концентрация молекул растворителя в поверхностном слое меньше, следовательно, уменьшается способность молекул растворителя покидать жидкую фазу, и равновесие может быть достигнуто при меньшем давлении насыщенного пара

Первый закон Рауля имеет следующую формулировку: понижение давления пара Δp растворителя над раствором, вызываемое присутствием растворенного неэлектролита В, пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$\Delta p = p_0 - p_1 = p_0 \cdot \frac{n_B}{n_B + n_S},$$

где p_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором, Па;

p_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем, Па;

n_B – количество растворенного вещества, моль;

n_S – количество растворителя, моль.

Поскольку в разбавленных растворах $n_B \ll n_S$, то при вычислениях допустимо использовать формулу:

$$\Delta p = p_0 \cdot \frac{n_B}{n_S}.$$

Из первого закона Рауля вытекает, что при температуре Т давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем p_0 всегда больше, чем над раствором p_1 . При этом разность $\Delta p = p_0 - p_1$ тем значительнее, чем выше концентрация растворенного вещества В.

Пример 2.2

Вычислите, каким будет при 25°C давление пара над раствором, содержащем 2 г антрахинона $(C_6H_4)_2(CO_2)_2$ в 500 г анилина $C_6H_5NH_2$, если давление пара анилина при той же температуре равно 6,79 кПа.

Решение

$$M(C_6H_4)_2(CO_2)_2 = 208,22 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$$M(C_6H_5NH_2) = 93,13 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$$n(C_6H_4)_2(CO_2)_2 = \frac{m(C_6H_4)_2(CO_2)_2}{M(C_6H_4)_2(CO_2)_2};$$

$$n(C_6H_5NH_2) = \frac{m(C_6H_5NH_2)}{M(C_6H_5NH_2)};$$

Рассчитаем количество вещества (антрахинона) n_B и количество растворителя (анилина) n_S :

$$n_B = \frac{2}{208,22} = 0,01;$$

$$n_S = \frac{500}{93,13} = 5,37.$$

Подставим эти значения в формулу для расчета Δp , получим:

$$\Delta p = 6,79 \cdot \frac{0,01}{5,37} = 0,013 \text{ кПа}.$$

Давление пара над раствором будет:

$$p_1 = p_0 - \Delta p = 6,79 - 0,013 = 6,78 \text{ кПа}.$$

Пример 2.3

Определите массовую долю нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле C_6H_6 , если величина понижения давления пара составляет 1,5% от давления пара чистого растворителя.

Решение

Воспользуемся формулой

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_B}{n_S}.$$

Из условия задачи известно, что $\frac{\Delta p}{p_0} = 0,015$, количество вещества и количество растворителя выразим формулами:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \text{ и } n_S = \frac{m_S}{M_S}.$$

Подставим эти выражения в исходную формулу:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_B}{n_S} = \frac{m_B \cdot M_S}{m_S \cdot M_B} = 0,015.$$

отсюда

$$\frac{m_B}{m_S} = 0,015 \cdot \frac{M_B}{M_S};$$

$$M_B = M \cdot (C_{10}H_8) = 128,18 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$$M_S = M \cdot (C_6H_6) = 78,11 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Подставим эти значения и выразим m_B :

$$m_B = 0,015 \cdot M_B \cdot \frac{m_S}{M_S} = 0,015 \cdot 128,18 \cdot \frac{m_S}{78,11} = 0,025 \cdot m_S.$$

Воспользуемся этим выражением для расчета массовой доли нафталина:

$$w_B = \frac{m_B}{(m_B + m_S)} = \frac{0,025 \cdot m_S}{0,025 \cdot m_S + m_S} = 0,024 \text{ или } 2,4\%.$$

2.3. Температуры кипения и замерзания растворов. Второй закон Рауля

Следствием снижения давления насыщенного пара растворителя над раствором является повышение температуры кипения раствора Δt_k по сравнению с чистым растворителем и понижение температуры его замерзания Δt_3 .

Второй закон Рауля: повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы.

Для разбавленных растворов повышение температуры кипения Δt_k и понижение температуры замерзания Δt_3 прямо пропорционально моляльности вещества C_m , т.е. числу моль вещества В в 1кг растворителя:

$$\Delta t_k = E_T \cdot C_m,$$

$$\Delta t_3 = K_T \cdot C_m,$$

где C_m – моляльная онцентрация раствора, моль/кг;

E_T – эбулиоскопическая константа, К·кг/моль; зависит только от свойств растворителя (его температуры кипения t_k (T_k^0), молекулярной массы M_S и теплоты испарения $\Delta H_{исп}$, но не зависит от свойств растворенного вещества В, вызывающего изменение температуры кипения:

$$E_T = \frac{R \cdot (T_k^0)^2 \cdot M_S}{1000 \cdot \Delta H_{исп}};$$

K_T – криоскопическая константа, К·кг/моль; зависит только от свойств растворителя (его температуры замерзания t_3 (T_3^0), молекулярной массы M_S и теплоты плавления $\Delta H_{пл}$, но не зависит от свойств растворенного вещества В и определяется выражением:

$$K_T = \frac{R \cdot (T_3^0)^2 \cdot M_S}{1000 \cdot \Delta H_{пл}}.$$

Количественные свойства растворов могут использоваться для определения молекулярной массы растворенных веществ, поскольку величина коллигативного эффекта зависит от количества растворенных частиц в растворе и, следовательно, от числа моль растворенного вещества.

Метод определения молекулярных масс по понижению температуры замерзания раствора называется криоскопическим, а по повышению температуры кипения – эбуллиоскопическим.

Способ определения молекулярной массы на основании второго закона Рауля имеет свои ограничения. Например, для соединений с большой молекулярной массой необходимо ввести в раствор достаточно большое количество вещества (что не всегда возможно), чтобы точно измерить изменение температуры замерзания или кипения. Поэтому для определения молекулярной массы макромолекул целесообразнее использовать осмотическое давление, т.к. оно намного чувствительнее к количеству растворённого вещества.

Пример 2.4

На сколько понизится температура замерзания раствора, содержащего 1,15 г ацетамида CH_3CONH_2 в 150 г воды? Криоскопическая константа воды равна 1,86.

Решение

Определим молярную концентрацию раствора по формуле:

$$C_m = \frac{m_B}{M_B \cdot m_s}.$$

$$\text{Молярная масса ацетамида } M = 59,1 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

$$C_m = \frac{1,15}{59,1 \cdot 0,15} = 0,13 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Теперь вычислим, на сколько градусов понизится температура замерзания раствора:

$$\Delta t_3 = K_T \cdot C_m = 1,86 \cdot 0,13 = 0,24^\circ.$$

Пример 2.5

Вычислите массовую долю нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле, если известно, что этот раствор кипит при $82,5^\circ\text{C}$. Температура кипения бензола равна $80,1^\circ\text{C}$, эбуллиоскопическая константа бензола равна $2,53 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$.

Решение

Повышение температуры кипения составит:

$$\Delta t_k = 82,5 - 80,1 = 2,4^\circ.$$

Обозначим за x массу нафталина в 100 г раствора. Тогда масса растворителя (бензола) будет $(100-x)$ г или $\frac{100-x}{1000}$ кг. Молярная масса нафталина $M = 128 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Подставив эти выражения в формулу для расчета Δt_k , получим:

$$\Delta t_k = E_T \cdot C_m = \frac{2,53 \cdot x \cdot 1000}{128 \cdot (100-x)} = 2,4^\circ.$$

Отсюда определим, что $x=8\%$, а массовая доля – 0,08.

2.4. Задания для самостоятельного решения

Задача 4. Осмотическое давление раствора, содержащего в объеме $V(\dots)$ мл вещество массой $m(\dots)$ г при температуре $t(\dots)$ °C, составляет $\pi(\dots)$ кПа. Установите формулу этого вещества, если его состав (...).

Таблица 4

Исходные данные к задаче 4

№ варианта	Состав вещества, %	t , °C	Объем раствора V , мл	Масса вещества m , г	Осмотическое давление π , кПа
1	C-40,0; O-53,3; H-6,7	0	250	4,96	251,0
2	C-42,1; O-51,5; H-6,4	12	625	7,3	83,0
3	C-52,1; O-34,8; H-13,1	17	200	0,77	202,6
4	C-39,1; O-52,2; H-8,7	18	200	2,3	297,8
5	C-77,4; N-15,1; H-7,53	21	500	1,55	81,0
6	C-20,0; O-2,62; N-46,7; H-6,66	20	200	0,36	74,6
7	C-40,0; O-53,3; H-6,7	0	671	16,2	303,9
8	C-39,1; O-52,2; H-8,76	17	1000	18,4	482,2
9	C-37,5; O-50,0; H-12,5	27	200	8,0	311,0
10	C-40,0; O-53,33; H-6,67	17	500	3,0	481,2
11	C-62,1; N-24,1; H-13,8	27	600	11,6	415,3
12	C-62,1; O-27,55; H-10,35	17	200	2,9	602,7
13	C-62,1; N-24,1; H-13,8	17	400	11,6	587,5
14	C-38,7; O-51,6; H-9,7	20	300	6,2	810,4
15	C-11,3; N-13,2; Br-75,5	27	300	10,6	830,7
16	C-53,4; O-35,5; H-11,1	37	620	9,0	415,3
17	C-92,4; H-7,6	0	325	5,2	699,0
18	C-38,7; O-51,6; H-9,7	17	580	3,1	207,7
19	C-40,0; N-46,7; H-13,3	27	150	3,0	830,7
20	C-54,5; O-36,4; H-9,1	0	200	4,4	567,3
21	C-60,0; N-28,0; H-4,0	17	147	4,6	830,7
22	C-62,1; O-27,55; H-10,35	27	600	5,8	415,3
23	C-54,6; N-31,8; H-13,6	25	300	4,4	413,3
24	C-40,0; O-53,3; H-6,7	0	1000	36,0	453,8
25	C-39,56; O-52,75; H-7,69	0	1000	91,0	1134,6

Задача 5.

В-1. Давление водяного пара при 25°C составляет 3167,2 Па. Вычислите для той же температуры давление пара водного раствора, в 500 г которого содержится 20 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

В-2. Давление водяного пара при 20°C составляет 2238,1 Па. Сколько граммов сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ следует растворить в 1000 г воды для получения раствора, давление пара которого на 15,5 Па ниже давления пара воды?

В-3. Рассчитайте давление пара над раствором, содержащим 6,84 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 45 г воды при 65°C, если давление водяного пара при той же температуре равно 24994 Па.

В-4. При 30°C давление водяного пара составляет 4242,2 Па. На сколько понизится давление пара при той же температуре, если в 510 г воды растворить 81 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$?

В-5. Вычислите давление пара 1%-го раствора анилина $C_6H_5NH_2$ в бензоле C_6H_6 при 15°C, если давление пара чистого бензола при той же температуре равно 8 кПа.

В-6. Вычислите давление пара 2%-го одного раствора мочевины $CO(NH_2)_2$ при 36°C. Давление водяного пара при той же температуре составляет 5,94 кПа.

В-7. Давление пара этилового спирта C_2H_5OH при 19°C равно 5,32 кПа. Давление пара раствора, содержащего в 500 г этанола 12 г неэлектролита при той же температуре равно 5,28 кПа. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества.

В-8. Найдите молекулярную массу неэлектролита, если при растворении 24 г его в 584 г воды при 10°C понижение давления пара составило 28,4 Па.

В-9. Вычислите, каким будет при 34,8°C давление пара раствора, содержащего 6,5 г дифенила $(C_6H_5)_2$ в 450 г метанола CH_3OH , если давление пара метанола при той же температуре равно 26,7 кПа.

В-10. При 26°C давление пара тетрахлорида углерода CCl_4 равно 16,5 кПа. Раствор, содержащий 2,182 г неэлектролита в 100г CCl_4 при той же температуре имеет давление паров 16,193 кПа. Вычислите молекулярную массу неэлектролита.

В-11. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 22,34 кПа. Сколько граммов глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ надо растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 Па?

В-12. Определите массовую долю (%) глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в водном растворе, если величина понижения давления пара составила 5% от давления пара чистого растворителя.

В-13. Понижение давления пара над раствором, содержащим 0,6 моль анилина в 4,56 кг сероуглерода при некоторой температуре, равно 1003,7 Па. Давление пара сероуглерода при той же температуре равно 101,33 кПа. Вычислите молекулярную массу сероуглерода.

В-14. Определите давление пара растворителя над раствором, содержащим $1,1 \times 10^{23}$ молекул неэлектролита в 100 г воды при 95°C . Давление пара воды при 95°C равно 84513 Па.

В-15. Давление пара водного раствора неэлектролита при 60°C равно 17450 Па. Какое количество воды приходится на 1 моль растворенного вещества в этом растворе? Давление водяного пара при 60°C равно 19916 Па.

В-16. Давление пара раствора неэлектролита в этаноле при 25°C равно 7,815 кПа. Какое количество спирта приходится на 0,08 моль растворенного вещества в этом растворе? Давление пара этанола при 25°C равно 7866 Па.

В-17. Массовая доля неэлектролита в водном растворе составляет 30%. Рассчитайте молекулярную массу этого неэлектролита, если при 40°C понижение давления пара над раствором равно 619,36 Па. Давление паров воды при данной температуре равно 7375,9 Па.

В-18. Рассчитайте давление пара раствора при 25°C , содержащего 1,25 г фталевого ангидрида $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)\text{O}$ в 500 г этилового

спирта, если давление паров спирта при той же температуре равно 7866 Па.

В-19. Давление паров ацетона при 25°C составляет 30,53 кПа. Сколько молей неэлектролита содержится в 200 г ацетона, если величина понижения давления пара составляет 3% от давления пара чистого растворителя.

В-20. Давление пара сероуглерода CS_2 при 20°C составляет 39,73 кПа. Сколько граммов фенантрена $C_{14}H_{10}$ следует растворить в 1000 г сероуглерода для получения раствора, давление пара которого на 0,73 кПа ниже давления пара сероуглерода?

В-21. Давление пара водного раствора неэлектролита при 38°C равно 5623,0 Па. Какая масса воды приходится на 1 моль растворенного вещества в этом растворе? Давление водяного пара при 38°C равно 6623,0 Па.

В-22. Определите массовую долю (%) антрахинона $(C_6H_4)_2(CO)_2$ в нитробензоле, если величина понижения давления пара составляет 2% от давления пара чистого растворителя.

В-23. Сколько молекул неэлектролита содержится в 100 г воды при 100°C, если давление пара над раствором равно 97,68 кПа, а давление пара чистого растворителя при той же температуре равно 101,33 кПа?

В-24. Массовая доля неэлектролита в этиловом спирте составляет 0,01. Какова молекулярная масса этого неэлектролита, если при 25°C давление пара над раствором равно 7,841 кПа. Давление паров чистого спирта при той же температуре 7,866 кПа.

В-25. Сколько граммов нафталина $C_{10}H_8$ надо растворить в 100 г бензола при 25°C, чтобы понизить давление пара на 1,8%? Давление паров бензола при той же температуре составляет 12,8 кПа.

Задача 6.

Необходимые для решения задач значения криоскопических и эбуллиоскопических констант растворителей приведены в табл. 1 ПРИЛОЖЕНИЯ.

В-1. При смешении 20 г нелетучего твердого вещества, обладающего молекулярной массой 100, с 150 г растворителя образуется раствор, температура кипения которого повышается от 84,0 до 85,0°C. Вычислите эбуллиоскопическую константу этого растворителя.

В-2. Если 10,0 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ растворить в 450 г этилового спирта, температура кипения спирта повышается на 0,1428°C. При растворении 2,0 г неизвестного органического вещества в 100 г этилового спирта температура кипения повышается на 0,1250°C. Вычислите молекулярную массу неизвестного вещества.

В-3. Сколько граммов фталевого ангидрида $C_6H_4(CO_2)_O$ следует добавить к 10,0 кг этанола, чтобы повысить температуру кипения раствора до 80°C? Температура кипения этанола 78,3°C.

В-4. Соединение, имеющее молекулярную массу 329,3, растворено в воде; раствор содержит 300 мг соединения в 10 мл воды. Какова температура замедзания раствора?

В-5. Насыщенный раствор глутаминовой кислоты в воде содержит 1,5 г кислоты в 100 г воды. Температура замедзания этого раствора -0,189°C. Какова молекулярная масса глутаминовой кислоты?

В-6. Рассчитать, на сколько градусов понизится температура замедзания хлороформа, если в 50 г его растворить 1,5 г нафталина $C_{10}H_8$?

В-7. При какой температуре будет кипеть 10%-й водный раствор сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$?

В-8. При какой температуре будет замедзять 15%-й водный раствор глицерина $C_3H_8O_3$?

В-9. Сколько молей глюкозы $C_6H_{12}O_6$ необходимо растворить в 500 г воды, чтобы понизить температуру ее замедзания на 1,5°C?

В-10. В какой массе бензола следует растворить 20 г анилина, чтобы получить раствор с температурой кипения 81,5°C? Температура кипения чистого бензола равна 80,1°C.

В-11. Раствор, содержащий 6 г неэлектролита в 500 г воды, замерзает при $-0,348^{\circ}\text{C}$. Вычислите молекулярную массу неэлектролита.

В-12. Вычислите температуру замерзания раствора, содержащего 2,0 г этилового спирта и 700 г воды.

В-13. при растворении 0,3 моль неэлектролита в 1000 г дисульфида углерода CS_2 , температура кипения последнего повысилась на $0,7^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу растворителя.

В-14. При растворении 0,15 моль неэлектролита в 340 г камфоры, температура замерзания последней понизилась на $17,6^{\circ}\text{C}$. Вычислите криоскопическую константу камфоры.

В-15. Вычислите температуру кипения 5%-го раствора нафталина C_{10}H_8 в бензоле. Температура кипения бензола $80,1^{\circ}\text{C}$.

В-16. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 8,5 г антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ в 200 г уксусной кислоты, кристаллизуется при $15,72^{\circ}\text{C}$. Температура кристаллизации уксусной кислоты $16,65^{\circ}\text{C}$.

В-17. При растворении 7,29 г серы в 90 г бензола, температура кипения последнего повысилась на $0,81^{\circ}\text{C}$. Сколько атомов содержит молекула серы в этом растворе?

В-18. Рассчитайте, на сколько градусов понизится температура замерзания диэтилового эфира, если в 200 г его растворить 5 г фенантрена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$?

В-19. При какой температуре будет кипеть 2%-й раствор имидазола $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ в этаноле? Температура кипения этанола $78,3^{\circ}\text{C}$.

В-20. При какой температуре будет замерзать 3,5%-й раствор пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в бензоле? Температура замерзания бензола равна $5,5^{\circ}\text{C}$.

В-21. Рассчитать температуру кипения хлороформа, если в 100 г его растворить 2,3 г ацетона $(CH_3)_2CO$? Температура кипения чистого хлороформа равна $61,2^\circ C$.

В-22. Вычислить процентную концентрацию водного раствора глицерина $C_3H_5(OH)_3$, если известно, что этот раствор кипит при $100,39^\circ C$.

В-23. Сколько граммов нитробензола $C_6H_5NO_2$ следует растворить в 10 г бензола, чтобы температура кристаллизации понизилась на $0,62^\circ C$.

В-24. Сколько граммов камфора $C_{15}H_{16}O$ добавить в 17 г эфира, чтобы повысить температуру кипения раствора на $0,461^\circ C$? Эбуллиоскопическая константа эфира $2,16^\circ C$.

В-25. Вычислите массовую долю водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, если температура кристаллизации раствора $-0,72^\circ C$.

3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.1. Степень диссоциации. Константа диссоциации слабого электролита

В жидких растворах частицы растворенного вещества связаны с окружающими их частицами растворителя. Эти комплексы называются сольватами, а для водных растворов – гидратами. Распад вещества на сольватированные ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией*. Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. При растворении в воде и в ряде неводных растворителей свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания. Электролитами являются также многие расплавленные соли, оксиды и гидроксиды, а также некоторые соли и оксиды в твердом состоянии.

Возможность и степень распада на ионы определяется природой растворенного вещества и растворителя. Для количественной характеристики электролитической диссоциации используют понятие степени диссоциации. Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита называется *степенью диссоциации* и обозначается греческой буквой α

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число молекул}}.$$

Степень диссоциации может быть выражена в долях единицы или в процентах.

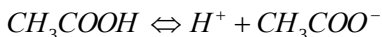
По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы:

- *сильные электролиты*, степень диссоциации которых в растворах близка к единице и почти не зависит от концентрации раствора;

- *слабые электролиты*, степень диссоциации которых в растворах значительно меньше единицы и уменьшается с ростом концентрации раствора.

Условно принято относить к сильным – электролиты с $\alpha > 30\%$, а к слабым – электролиты с $\alpha < 3 \div 5 \%$, если $5\% < \alpha < 30\%$, то это – электролит средней силы.

Сильные электролиты в растворах диссоциированы практически полностью, поэтому понятие степени диссоциации к ним, по существу, не применимо. Слабые электролиты в водных растворах диссоциируют только частично, и в растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Вследствие обратимости процесса диссоциации слабого электролита к нему может быть применен закон действующих масс. Например, для процесса диссоциации уксусной кислоты

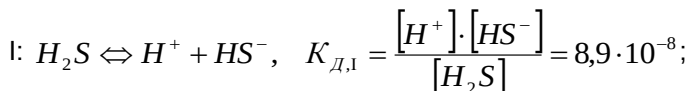


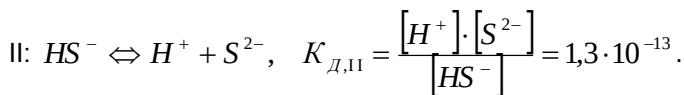
Константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Константа равновесия процесса диссоциации слабого электролита называется *константой диссоциации* K_d . Величина K_d зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Константа диссоциации является характеристикой глубины протекания процесса: чем выше K_d , тем легче диссоциирует электролит.

Диссоциация слабых многоосновных кислот и слабых многокислотных оснований протекает ступенчато. Например, диссоциация слабой многоосновной кислоты H_2S идет по стадиям:





В результате сравнения величин констант диссоциации по I и II ступени можно заключить, что диссоциация слабых электролитов протекает в незначительной степени и в основном по I ступени.

Между константой диссоциации $K_{\text{д}}$ и степенью диссоциации α существует зависимость, выражаемая законом разбавления Оствальда:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C,$$

где C – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала ($\alpha \ll 1$), величиной α , как слагаемым в знаменателе можно пренебречь. При этом уравнение закона разбавления значительно упрощается и принимает вид:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C$$

или

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}.$$

Концентрация ионов в растворе зависит от общей концентрации электролита, от степени его диссоциации и от числа ионов, получаемых при диссоциации электролита:

$$[\text{ион}] = C \cdot \alpha \cdot n.$$

Подставив в указанную выше формулу вместо степени диссоциации α ее выражение из уравнения закона разбавления, получим еще одну формулу для расчета концентрации иона в растворе слабого электролита

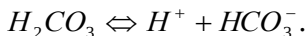
$$[\text{ион}] = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C} \cdot n.$$

Пример 3.1

Вычислить степень диссоциации угольной кислоты в 0,2 М растворе и концентрацию ионов H^+ и HCO_3^- , если константа диссоциации $K_{\text{д}, H_2CO_3}$ по 1 ступени равна $4,5 \cdot 10^{-7}$.

Решение

1. Уравнение диссоциации угольной кислоты по первой ступени имеет вид



2. Вычислим значение α , подставив значения K_d и C в уравнение закона разбавления

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{d,H_2CO_3}}{C}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{0,2}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0,15\%.$$

3. Определим концентрацию ионов в растворе

$$n_{H^+} = n_{HCO_3^-} = 1,$$

тогда

$$[H^+] = [HCO_3^-] = C \cdot \alpha \cdot n = 0,2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

или можно рассчитать другим способом через константу диссоциации

$$\begin{aligned} [H^+] &= [HCO_3^-] = \sqrt{K_{d,H_2CO_3} \cdot C \cdot n} = \\ &= \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2 \cdot 1} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Пример 3.2

Вычислить константу диссоциации муравьиной кислоты в 0,2 М растворе, если степень диссоциации ее составляет 3 %.

Решение

Зная степень диссоциации и молярную концентрацию раствора, вычислим $K_{d,HCOOH}$ из уравнения закона разбавления

$$K_{d,HCOOH} = C \cdot \alpha^2 = 0,2 \cdot (3 \cdot 10^{-2})^2 = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

3.2 Сильные электролиты. Активность. Ионная сила

В водных растворах сильные электролиты обычно полностью диссоциированы, поэтому число ионов в них больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. По мере по-

вышения концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных растворов. Силы межмолекулярного притяжения и отталкивания влияют на все свойства электролита, зависящие от концентрации ионов. Эти свойства проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует полной диссоциации электролита. Для оценки состояния ионов в растворе пользуются величиной, называемой активностью.

Активность (ионов) - эффективная концентрация с учетом электростатического взаимодействия между ионами в растворе. Активность ионов – величина, характеризующая состояние ионов в растворе, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, определяющие фазовые или химические равновесия для идеальных растворов, делает эти уравнения применимыми к реальным растворам.

Активность (a) связана с концентрацией следующим соотношением:

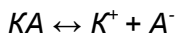
$$a = \gamma \cdot c,$$

где γ - коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора.

Таким образом, под активностью иона понимают ту эффективную, условную его концентрацию, соответственно, которой он действует при химических реакциях.

Коэффициент активности - γ - определяется опытным путем (по измерению изменения температуры, э.д.с. и др. способами). Если $\gamma < 1$, то действия ионов стеснены и $a < c$. Если же $\gamma = 1$, то движения ионов не стеснены и $a = c$. Это имеет место в случае разбавленных растворов слабых электролитов и в сильно разбавленных растворах сильных электролитов ($\sim 10^{-4}$ М).

Если диссоциацию сильного электролита представить схемой:



и применить закон действующих масс, то получим:

$$\frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}} = K_a \quad \text{или} \quad \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \cdot \frac{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{KA}} = K_a$$

В этом случае K_a называется термодинамической константой. Для правильного выражения закона действующих масс в его уравнение должны входить активности участвующих молекул и

ионов, а не их концентрации. Тогда закон действующих масс будет применим как для слабых, так и для сильных электролитов.

Обычно принимают, что средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита A_nB_m

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{m+}}^n + \gamma_{B^{n-}}^m}.$$

Например, для раствора KCl

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{K^+} + \gamma_{Cl^-}},$$

для раствора $Al_2(SO_4)_3$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma_{Al^{3+}}^2 + \gamma_{SO_4^{2-}}^3}.$$

Коэффициенты активности зависят от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации раствора, а также от температуры.

В области разбавленных растворов (ниже 0,1 моль/л) коэффициенты активности зависят главным образом от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта зависимость известна в теории растворов под названием правила *ионной силы*.

Ионная сила раствора – мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе. Ионная сила раствора равна полусумме произведений концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2,$$

где c_i – концентрация различных ионов, моль/л;

z_i – заряды этих ионов.

Формула впервые была выведена Г. Льюисом (американский физикохимик, 1907 г.).

Правило ионной силы позволяет рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в разбавленных растворах. Средний коэффициент активности сильного электролита и ионная сила раствора (для ионов одинакового заряда) связаны уравнением Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma = -0,51 z^2 \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})}.$$

Это уравнение справедливо для растворов с ионной силой в интервале $0 < I < 0,1$.

Для растворов с ионной силой $I \leq 0,01$

$$\lg \gamma \approx -0,51 z^2 \sqrt{I}$$

Для бесконечно разбавленных растворов коэффициенты активности растворенных веществ стремятся к единице, что позволяет использовать при расчетах концентрации вместо активностей. Возможен такой вариант, когда коэффициенты активности не равны единице, но отклонения компенсируются при вычислении их отношения.

Пример 3.3

Определить ионную силу раствора, содержащего в 1 л одновременно 0,01 моль $BaCl_2$ и 0,1 моль $NaNO_3$.

Решение

Ионная сила раствора будет определяться присутствием в нем ионов Ba^{2+} , Cl^- , Na^+ и NO_3^- .

$$I = 0,5 \cdot (C(Ba^{2+}) \cdot 2^2 + C(Cl^-) \cdot 1^2 + C(Na^+) \cdot 1^2 + C(NO_3^-) \cdot 1^2)$$

Считая, что $BaCl_2$ и $NaNO_3$ как сильные электролиты диссоциированы в растворе нацело, найдем концентрации ионов:

$$C(Ba^{2+}) = C(BaCl_2) = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$C(Cl^-) = 2 \cdot C(BaCl_2) = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$C(Na^+) = C(NaNO_3) = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$C(NO_3^-) = C(NaNO_3) = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Теперь можно найти значение ионной силы раствора I :

$$I = 0,5 \cdot (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,13.$$

Пример 3.4

Рассчитать ионную силу раствора и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 1,6 г $CoCl_2$ и 0,015 моль $Co(NO_3)_2$.

Решение

Ионная сила раствора:

$$I = 0,5 \cdot (C(Co^{2+}) \cdot 2^2 + C(Cl^-) \cdot 1^2 + C(NO_3^-) \cdot 1^2)$$

Определим концентрации ионов в растворе:

1,6 г $CoCl_2$ соответствует количеству вещества n :

$$n = m(CoCl_2) / M(CoCl_2) = 1,6 / 130 = 0,012 \text{ моль}.$$

Общее число молей ионов Co^{2+} составляет:

$0,012 + 0,015 = 0,027$ моль,
следовательно,

$$C(\text{Co}^{2+}) = 0,027 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{Cl}^-) = 2 \cdot C(\text{CoCl}_2) = 2 \cdot 0,012 = 0,024 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot C(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 2 \cdot 0,015 = 0,03 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = 0,5 \cdot (0,027 \cdot 2^2 + 0,024 \cdot 1^2 + 0,03 \cdot 1^2) = 0,081.$$

Значения коэффициентов активности ионов рассчитаем по формуле:

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

Для однозарядных ионов Cl^- и NO_3^- :

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{0,081}}{1 + \sqrt{0,081}} \right) = -0,1108;$$

$$\gamma = 0,77.$$

Для двухзарядного иона Co^{2+} :

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot 2^2 \left(\frac{\sqrt{0,081}}{1 + \sqrt{0,081}} \right) = -0,4431;$$

$$\gamma = 0,36.$$

Вычисляем активности ионов:

$$a(\text{Cl}^-) = \gamma(\text{Cl}^-) \cdot C(\text{Cl}^-) = 0,77 \cdot 0,024 = 0,018;$$

$$a(\text{NO}_3^-) = \gamma(\text{NO}_3^-) \cdot C(\text{NO}_3^-) = 0,77 \cdot 0,03 = 0,023;$$

$$a(\text{Co}^{2+}) = \gamma(\text{Co}^{2+}) \cdot C(\text{Co}^{2+}) = 0,36 \cdot 0,027 = 0,01.$$

Пример 3.5

Рассчитайте ионную силу раствора и активность LaCl_3 в $0,018M$ растворе.

Решение

Ионная сила раствора:

$$I = 0,5 \cdot (C(\text{La}^{3+}) \cdot 3^2 + C(\text{Cl}^-) \cdot 1^2) = 0,5 \cdot (0,018 \cdot 9 + 3 \cdot 0,018 \cdot 1) = 0,108.$$

Определим по таблице приложения коэффициенты активности La^{3+} и Cl^- :

$$\gamma(\text{La}^{3+}) = 0,08 \quad \gamma(\text{Cl}^-) = 0,78.$$

Рассчитаем активность ионов:

$$a(\text{La}^{3+}) = C(\text{La}^{3+}) \cdot \gamma(\text{La}^{3+}) = 0,018 \cdot 0,08 = 0,001;$$

$$a(\text{Cl}^-) = C(\text{Cl}^-) \cdot \gamma(\text{Cl}^-) = 0,054 \cdot 0,78 = 0,042,$$

где 0,054 – концентрация ионов хлора в растворе, моль/л.

Теперь найдем активность $LaCl_3$:

$$a(LaCl_3) = a(La^{3+}) \cdot a(Cl^-) = 0,001 \cdot (0,042)^3 = 7,4 \cdot 10^{-8}.$$

3.3 Сильные электролиты. Изотонический коэффициент

Молекулы растворенных веществ могут диссоциировать, что характерно для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается. Возможен и обратный процесс – ассоциация молекул, что происходит, если молекулы растворенного вещества проявляют склонность взаимодействовать между собой. Для учета изменения числа частиц в растворе за счет процессов их диссоциации и ассоциации используют *изотонический коэффициент* – i .

Изотонический коэффициент выражает отношение числа частиц растворенного вещества к числу его частиц в исходном состоянии.

При растворении электролита в растворителе электролит диссоциирует на ионы и число частиц в растворе больше, чем в случае растворения неэлектролита. Это обуславливает отклонения от законов Рауля и Вант-Гоффа. Изотонический коэффициент позволяет учитывать влияние неидеальности растворов на их физические свойства (осмотическое давление, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и понижение давления пара).

С учетом изотонического коэффициента уравнения, выражающие законы Рауля и Вант-Гоффа, можно записать:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = i \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

$$\pi = i c R T.$$

По аналогии:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot E_T \cdot c_m \quad \text{и} \quad \Delta T_{\text{кр.}} = i \cdot K_T \cdot c_m$$

Изотонический коэффициент – безразмерный параметр, характеризующий поведение вещества в растворе. Он численно равен отношению значения некоторого коллигативного свойства раствора данного вещества и значения того же коллигативного свойства неэлектролита той же концентрации при неизменных прочих параметрах системы.

$$i = \pi^{\text{экл.}} / \pi^{\text{выч.}} = \Delta p^{\text{экл.}} / \Delta p^{\text{выч.}} = \Delta t_{\text{зам.}}^{\text{экл.}} / \Delta t_{\text{зам.}}^{\text{выч.}} = \Delta t_{\text{к}}^{\text{экл.}} / \Delta t_{\text{к}}^{\text{выч.}}.$$

Изотонический коэффициент показывает, насколько в растворе электролита больше частиц по сравнению с раствором неэлектролита аналогичной концентрации, и связан со способностью вещества разлагаться на ионы, то есть со степенью диссоциации:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где n – число ионов, образующихся при диссоциации электролита.

Например, для NaNO_3 $n = 2$; для MgCl_2 $n = 3$ и т.д.

Влияние внешних факторов на изотонический коэффициент

Взаимодействие ионов уменьшается с увеличением температуры (вследствие возросшего теплового движения частиц), а также с уменьшением их концентрации, т.е. разбавлением раствора, т.к. уменьшается вероятность встречи двух частиц.

Экстраполируя разбавление в сторону бесконечности, изотонический коэффициент i стремится к своему максимальному значению, определяемому по формуле растворенного соединения. Степень диссоциации α , в соответствии с указанной формулой зависимости между i и α , одновременно возрастает, приближаясь к единице.

Изотонический коэффициент (также фактор Вант-Гоффа) был введен в последней четверти XIX в. Я.Х. Вант-Гоффом, который первым получил Нобелевскую премию по химии за свои заслуги в изучении растворов.

Кажущаяся степень диссоциации

Для сильных электролитов даже при малых концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика. Взаимодействие противоположно и одноименно заряженных ионов приводит к тому, что вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие так называемую *ионную атмосферу*. Радиус ионной атмосферы сравнительно велик, поэтому ионные атмосферы соседних атомов пересекаются. Кроме того, каждый ион окружен дипольными молекулами растворителя – сольватной оболочкой. Таким образом, в растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы уменьшение степени диссоциации α . Поэтому, определяя степень диссоциации раство-

ра сильного электролита, получают так называемую *кажущуюся степень диссоциации α* .

Кажущаяся степень диссоциации – экспериментальная величина с поправкой на межионное взаимодействие.

На практике определение α электролита производится по измерениям понижения температуры замерзания раствора (редко по повышению температуры кипения) или по электрической проводимости. Для несильно разбавленных растворов электролитов α имеет значение меньше единицы, хотя реально в растворе присутствуют только ионы.

$$\alpha = \frac{\Delta t_{он.} - \Delta t_{теор.}}{\Delta t_{теор.} (n - 1)} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Пример 3.6

Раствор, содержащий 0,85 г $ZnCl_2$ в 125 г воды, закипает при 100,06 °С. Определите кажущуюся степень диссоциации $ZnCl_2$, температуру замерзания раствора, давление пара растворителя над раствором при температуре 34 °С, если давление водяного пара при данной температуре равно 5,318 кПа.

Решение

Экспериментально найденное значение повышения температуры кипения раствора составляет:

$$\Delta t_{\kappa}^{\text{эксп.}} = 100,06 - 100,00 = 0,06^{\circ}\text{C}$$

Найдем теоретическое повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta t_{\kappa}^{\text{эксп.}} = E_T / C_m = E_T \cdot m_B / (M_B \cdot m_S) = 0,52 \cdot 0,85 / (136,3 \cdot 0,125) = 0,026^{\circ}\text{C}$$

$$M_{ZnCl_2} = 136,3 \text{ г / моль}.$$

Вычислим изотонический коэффициент:

$$i = \Delta t_{\kappa}^{\text{эксп.}} / \Delta t_{\kappa}^{\text{теор.}} = 0,06 / 0,026 = 2,31.$$

Определим кажущуюся степень диссоциации:

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1) = (2,31 - 1) / (3 - 1) = 0,655.$$

Найдем понижение температуры замерзания данного раствора:

$$\Delta t_{\text{з}}^{\text{эксп.}} = i \cdot K_T \cdot C_m = 2,31 \cdot 1,86 \cdot 0,85 / (136,3 \cdot 0,125) = 0,21^{\circ}\text{C}$$

Температура замерзания раствора составит:

$$\Delta t_s = 0 - 0,21 = -0,21^\circ\text{C}.$$

Определим понижение давления пара над данным раствором:

$$\Delta p^{\text{эсп}} = i \cdot p_0 \cdot n_B / (n_B + n_S) = 2,31 \cdot 5,318 \cdot 0,0062 / (0,0062 + 6,9444) = 0,011 \text{ кПа}$$

$$n_B = 0,85/136,3 = 0,0062 \text{ моль};$$

$$n_S = 125/18 = 6,9444 \text{ моль}.$$

Давление пара над раствором составит:

$$p_1 = p_0 - \Delta p = 5,318 - 0,011 = 5,307 \text{ кПа}.$$

3.4. Задания для самостоятельного решения

Задача 7. Определить степень диссоциации электролита А в растворе (концентрация =) и концентрацию иона (...) по известной константе диссоциации электролита ($K_d = \dots\dots$).

Таблица 5

Исходные данные к задаче 7

Вариант	Электролит А	Концентрация раствора	Ион	K_d
1	2	3	4	5
1	NH_4OH	0,05М	OH^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$
2	HNO_2	0,1М	NO_2^-	$4,0 \cdot 10^{-4}$
3	HBrO	0,3Н	BrO^-	$2,0 \cdot 10^{-9}$
4	HCOOH	0,02Н	HCOO^-	$1,7 \cdot 10^{-4}$
5	HCN	0,06Н	CN^-	$7,2 \cdot 10^{-10}$
6	CH_3COOH	0,03Н	CH_3COO^-	$1,75 \cdot 10^{-5}$
7	NH_4OH	0,04Н	OH^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$
8	HF	0,02Н	F^-	$7,2 \cdot 10^{-4}$
9	CH_3COOH	0,04М	H^+	$1,75 \cdot 10^{-5}$
10	HNO_2	0,01М	H^+	$4,0 \cdot 10^{-4}$

Окончание табл. 5

Вариант	Электролит А	Концентрация раствора	Ион	K_d
11	NH_4OH	0,02М	NH_4^+	$1,8 \cdot 10^{-5}$
12	HF	0,05Н	H^+	$7,2 \cdot 10^{-4}$
13	$HAsO_2$	0,05М	AsO_2^-	$5,8 \cdot 10^{-10}$
14	CH_3COOH	0,2М	H^+	$1,75 \cdot 10^{-5}$
15	$HCOOH$	0,05М	H^+	$1,7 \cdot 10^{-4}$
16	HNO_2	0,02Н	H^+	$4,0 \cdot 10^{-4}$
17	HJO	0,1М	JO^-	$2,3 \cdot 10^{-11}$
18	CH_3COOH	0,1М	CH_3COO^-	$1,75 \cdot 10^{-5}$
19	$HClO$	0,05М	ClO^-	$3,0 \cdot 10^{-8}$
20	$HAsO_2$	0,2Н	H^+	$5,8 \cdot 10^{-10}$
21	NH_4OH	0,1Н	OH^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$
22	HJO_3	0,1М	JO_3^-	$1,7 \cdot 10^{-1}$
23	NH_4OH	0,06М	NH_4^+	$1,8 \cdot 10^{-5}$
24	HCN	0,05Н	H^+	$7,2 \cdot 10^{-10}$
25	$HClO$	0,2Н	H^+	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Задача 8. Вычислить константу диссоциации по 1 ступени электролита А в растворе (концентрация =), если степень диссоциации электролита составляет (α =).

Таблица 6

Исходные данные к задаче 8

Вариант	Электролит А	Концентрация раствора	Степень диссоциации α , %
1	2	3	4
1	HF	0,015Н	20,33
2	H_2CO_3	0,1М	0,21
3	HVO_3	0,2Н	1,22
4	CH_3COOH	0,1Н	1,32
5	H_2SO_3	1М	11,83
6	$HBrO$	0,002Н	0,10
7	$HCOOH$	0,2М	3,00

Окончание табл. 6

Вариант	Электролит А	Концентрация раствора	Степень диссоциации α , %
8	HCN	0,002Н	0,05
9	H_3PO_4	0,3Н	26,60
10	CH_3COOH	0,04М	2,09
11	H_2CO_3	0,1Н	0,30
12	H_3PO_4	0,05М	37,68
13	HJO	0,002М	0,01
14	HNO_2	0,04Н	13,13
15	H_2S	0,1Н	0,14
16	HF	0,1М	7,87
17	H_2SO_3	4Н	8,37
18	CH_3COOH	0,06М	1,70
19	HVO_3	0,04М	2,74
20	HNO_2	0,2Н	5,87
21	CH_3COOH	0,02Н	2,95
22	HCN	0,004М	0,03
23	H_2CO_3	0,02М	0,47
24	HCOOH	0,1Н	4,24
25	H_2S	0,02М	0,22

Задача 9.

а) Вычислите ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем ... вещества А (...) и ... вещества В(...).

Таблица 7

Исходные данные к задаче 9 (а)

Вариант	Содержание вещества А	Вещество А	Содержание вещества В	Вещество В	Плотность, г/мл
1	0,636 г/л	CuSO_4	1,76 г/л	K_2SO_4	-
2	0,03 моль/л	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,01 моль/л	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-
3	1%	AgNO_3			1,09
4	0,001 моль/л	KOH	0,0001 моль/л	NaOH	-

Окончание табл. 7

Вариант	Содержание вещества А	Вещество А	Содержание вещества В	Вещество В	Плотность, г/мл
5	20%	H_2SO_4			1,14
6	0,02 моль/л	Na_3PO_4			-
7	0,01 моль/л	$Ca(NO_3)_2$	0,01 моль/л	$CaCl_2$	-
8	2,08 г/л	$BaCl_2$	5,85 г/л	$NaCl$	-
9	0,005 моль/л	$Al_2(SO_4)_3$			-
10	4,1 г/л	Na_3PO_4			-
11	0,1%	$BaCl_2$			1,0
12	0,02 моль/л	$Fe(NO_3)_3$	0,02 моль/л	$Ca(NO_3)_2$	-
13	0,007 моль/л	$Ba(NO_3)_2$			-
14	1,49 г/л	KCl	8,44 моль/л	$Sr(NO_3)_2$	-
15	0,42 г/л	$NaNO_3$	0,05 моль/л	$CuSO_4$	-
16	3,32 г/л	KI			-
17	0,0001 моль/л	Na_3PO_4	0,01 моль/л	Na_2SO_4	-
18	0,015 моль/л	$CrCl_3$	0,003 моль/л	KCl	-
19	0,02 моль/л	$LaCl_3$			-

б) Рассчитайте ионную силу раствора и активность электролита ..., если в ... мл раствора содержится ... вещества. (При решении воспользуйтесь значениями коэффициентов активности ионов, приведенными в табл. 2 ПРИЛОЖЕНИЯ).

Таблица 8

Исходные данные к задаче 9 (б)

Вариант	Электролит	Объем раствора электролита, мл	Количество или масса
20	Li_2SO_4	1000	0,03 моль
21	$Pb(NO_3)_2$	250	0,0125 моль
22	$NaOH$	1500	3,0 г
23	$CoCl_3$	500	1,1 г
24	HNO_3	1000	0,3 моль
25	$Cr_2(SO_4)_3$	550	0,001 моль

Задача 10. Раствор, содержащий ... г вещества А (...) в ... г воды замерзает при температуре $t_3 = \dots^{\circ}C$.

Определите:

а) кажущуюся степень диссоциации данного соединения в растворе;

б) температуру кипения раствора;

в) давление пара растворителя над раствором при температуре $t = \dots^{\circ}\text{C}$, если давление пара чистой воды при данной температуре равно $\dots$.

Таблица 9

Исходные данные к задаче 10

Вариант	Растворено			Температура		Давление водяного пара p_0 , кПа
	Масса, г	Вещество	Масса воды, г	замерзания раствора $t_1, ^{\circ}\text{C}$	раствора, $t_2, ^{\circ}\text{C}$	
1	272,0	ZnCl_2	1000	-5,49	99	97,74
2	9,0	NaCl	100	-5,4	95	84,50
3	5,0	CaCl_2	100	-2,4	85	57,80
4	10,4	MgCl_2	200	-3,1	75	38,54
5	3,9	CuSO_4	500	-0,13	80	43,36
6	4,5	KCl	300	-0,684	55	15,73
7	4,9	MgCl_2	100	-2,5	50	12,34
8	12,0	NaCl	200	-3,5	90	70,10
9	2,1	KOH	250	-0,519	25	3,17
10	17,4	K_2SO_4	250	-1,52	97	90,92
11	17,1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	100	-4,19	40	7,37
12	0,834	Na_2SO_4	1000	-0,028	50	12,34
13	0,0855	H_2SO_4	500	-0,0054	57	17,30
14	3,29	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1000	-0,062	67	27,33
15	14,92	KCl	100	-6,8	77	41,87
16	2,67	NH_4Cl	500	-0,344	87	62,48
17	1,7	ZnCl_2	250	-0,23	25	3,17
18	3,0	NaCl	100	-1,8	20	2,34
19	1,06	Na_2CO_3	200	-0,22	30	4,24
20	10,4	CaCl_2	200	-2,6	60	19,92
21	10,0	H_2SO_4	90	-5,5	70	31,16
22	0,44	AlCl_3	100	-0,14	25	3,17
23	0,64	Na_2CO_3	120	-0,25	90	70,10
24	0,67	CaCl_2	125	-0,22	100	101,32
25	1,0	AgNO_3	50	-0,348	85	57,80

4. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Сильные электролиты в достаточно разбавленных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. Поэтому уравнения реакций в молекулярной форме, например



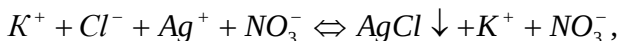
не отражают истинного состояния веществ в растворе (фактически недиссоциированные молекулы в нем отсутствуют) и вследствие этого не дают возможности судить о направлении процесса.

Если записать рассматриваемое уравнение реакции в ионной форме

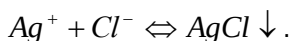


то становится очевидным, что в данной системе никакого взаимодействия не происходит, так как в обеих частях уравнения реакции находятся одни и те же ионы в равных концентрациях.

Однако если раствор $NaNO_3$ в приведенной реакции заменить на раствор $AgNO_3$, то в ионной форме уравнение запишется следующим образом:



т.е. в результате реакции образуется малорастворимое соединение $AgCl$ и равновесие смещается вправо. Исключив из обеих частей уравнения одноименные ионы, получим так называемое сокращенное ионно-молекулярное уравнение, которое выражает сущность протекающей химической реакции



Поскольку реакции между ионами в растворе представляют собой пример химического равновесия, к ним приложим принцип смещения равновесия Ле – Шателье. В соответствии с этим принципом равновесие можно сместить в одну сторону, если какое-либо вещество будет удаляться из сферы реакции. Поэтому *реакции ионного обмена в растворах электролитов протекают практически необратимо, если в результате взаимодействия образуются малорастворимые, газообразные вещества или малодиссоциированные соединения*. В уравнениях реакций малорас-

творимые вещества (осадок) отмечаются стрелкой, направленной вниз, а газообразные вещества – стрелкой, направленной вверх.

4.1. Составление ионно-молекулярных уравнений по молекулярным

Для составления ионно-молекулярных уравнений необходимо выполнить следующие действия:

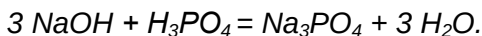
- 1) составить молекулярное уравнение реакции;
- 2) составить полное ионно-молекулярное уравнение, учитывая электролитическую диссоциацию электролитов молекулярного уравнения. Для этого сильные электролиты записать в виде ионов с учетом внутримолекулярных и стехиометрических коэффициентов, а все остальные вещества оставить в виде молекул. К сильным электролитам относятся следующие соединения:
кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4 ;
основания: сильные основания (щелочи), т. е. основания, образованные щелочными (металлы I группы главной подгруппы Периодической системы) и щелочно-земельными металлами (металлы II группы главной подгруппы больших периодов Периодической системы), а именно LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 ;
соли: все, растворимые в воде (см. табл. 3 ПРИЛОЖЕНИЯ);
- 3) исключить из обеих частей полного ионно-молекулярного уравнения одинаковые ионы;
- 4) записать сокращенное ионно-молекулярное уравнение в окончательном виде.

Пример 4.1

Составить молекулярное и сокращенное ионно-молекулярное уравнения реакции взаимодействия в растворе между NaOH и H_3PO_4 .

Решение

1. Составляем уравнение реакции взаимодействия заданных твердых веществ в молекулярном виде



2. Определяем, к какому классу неорганических соединений относится каждое из веществ реакции, а также устанавливаем, сильным или слабым электролитом оно является:

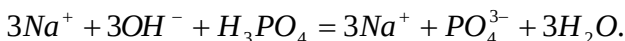
NaOH – щелочь, следовательно сильный электролит;

H_3PO_4 – кислота, не входящая в перечень сильных кислот, следовательно, слабый электролит;

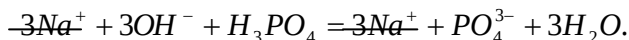
Na_3PO_4 – соль, растворимая в воде (см. табл. 3 ПРИЛОЖЕНИЯ), следовательно, сильный электролит;

H_2O – малодиссоциирующее соединение, следовательно, слабый электролит.

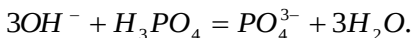
3. Составляем полное ионно-молекулярное уравнение, в котором сильные электролиты записываем в виде ионов с учетом внутримолекулярных и стехиометрических коэффициентов, а слабые оставляем в виде молекул



4. Исключаем из обеих частей полного ионно-молекулярного уравнения одноименные ионы



5. Записываем сокращенное ионно-молекулярное уравнение реакции в окончательном виде

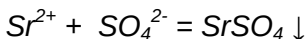


4.2. Составление молекулярных уравнений по ионно-молекулярным

В ионно-молекулярном уравнении ионы являются остатками сильных электролитов. Поэтому для составления молекулярного уравнения реакции по ионно-молекулярному надо подобрать сильный электролит, соответствующий каждому иону и записать его в молекулярное уравнение. Сильный электролит подбирают следующим образом: к заданному иону в ионно-молекулярном уравнении добавляют ион противоположного знака в количестве, нейтрализующем заряд иона, чтобы получить формулы сильной кислоты, сильного основания (щелочи) или растворимой в воде соли.

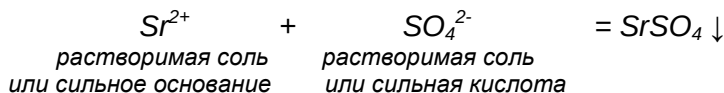
Пример 4.2

Составить молекулярные уравнения реакций, которым соответствует следующее ионно-молекулярное уравнение

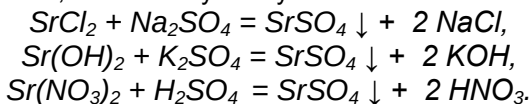


Решение

В левой части данного ионно-молекулярного уравнения указаны ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов. Поэтому надо определить, остатками каких сильных электролитов могут быть данные ионы



Добавим к каждому иону соответствующий противоположный по знаку заряда ион, чтобы получить указанные нами электролиты



Совершенно очевидно, что по ионно-молекулярному уравнению можно составить целую группу молекулярных уравнений реакций, поскольку сущность реакции выражается именно в ионно-молекулярном уравнении.

4.3. Задания для самостоятельного решения

Задача 11. Составить молекулярные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия следующих веществ: 1);

⋮

6)

Таблица 10

Исходные данные к задаче 11

Вариант	Взаимодействующие вещества	Вариант	Взаимодействующие вещества
1	1) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ 2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 =$ 3) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{O}_5 =$ 4) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} =$ 5) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{HCl} =$ 6) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} =$	5	1) $\text{K}_2\text{S} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 =$ 2) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HBr} =$ 3) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{KOH} =$ 4) $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KOH} =$ 5) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3 =$ 6) $\text{NiSO}_4 + \text{BaCl}_2 =$

Продолжение 1 табл. 10

Вари- ант	Взаимодействующие вещества	Вари- ант	Взаимодействующие вещества
2	1) $BaS + Fe_2(SO_4)_3 =$ 2) $K_2CO_3 + H_2SO_4 =$ 3) $NH_4OH + HNO_3 =$ 4) $Be(OH)_2 + HCl =$ 5) $NaHCO_3 + Ca(OH)_2 =$ 6) $Cr(OH)_3 + NaOH =$	6	1) $(CuOH)_2CO_3 + HCl =$ 2) $CO_2 + NaOH =$ 3) $H_2S + Hg(NO_3)_2 =$ 4) $Zn(OH)_2 + KOH =$ 5) $CoSO_4 + Ba(NO_3)_2 =$ 6) $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 =$
3	1) $Ba(NO_3)_2 + Al_2(SO_4)_3 =$ 2) $Na_2HPO_4 + NaOH =$ 3) $Cr(OH)_3 + H_2SO_4 =$ 4) $NH_4OH + HCl =$ 5) $Cr(OH)_3 + KOH =$ 6) $H_2CO_3 + AlCl_3 =$	7	1) $ZnS + H_2SO_4 =$ 2) $MnCl_2 + NaOH =$ 3) $Fe(OH)_3 + H_2SO_4 =$ 4) $Na_2CO_3 + CH_3COOH =$ 5) $Al(OH)_3 + KOH =$ 6) $FeOHCl_2 + HCl =$
4	1) $Na_2SO_3 + BaCl_2 =$ 2) $FeCl_3 + K_2CO_3 =$ 3) $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 =$ 4) $Sn(OH)_2 + HCl =$ 5) $NH_4OH + H_2SO_4 =$ 6) $Cu(NO_3)_2 + Na_2S =$	8	1) $BaSO_3 + HCl =$ 2) $K_2CO_3 + CH_3COOH =$ 3) $Na_2S + Zn(NO_3)_2 =$ 4) $Sn(OH)_2 + H_2SO_4 =$ 5) $Sn(OH)_2 + NaOH =$ 6) $Pb(NO_3)_2 + K_2CO_3 =$
9	1) $Cr(OH)_3 + H_2SO_4 =$ 2) $Cr(OH)_3 + KOH =$ 3) $NaOH + SO_3 =$ 4) $ZnCO_3 + HCl =$ 5) $CoCl_2 + (NH_4)_2S =$ 6) $Hg(NO_3)_2 + H_2S =$	13	1) $Ba(OH)_2 + CH_3COOH =$ 2) $H_2CO_3 + AlCl_3 =$ 3) $Fe_2(SO_4)_3 + BaCl_2 =$ 4) $Al(OH)_3 + KOH =$ 5) $FeCO_3 + H_2SO_4 =$ 6) $Mn(NO_3)_2 + Ca(OH)_2 =$
10	1) $(CuOH)_2CO_3 + H_2SO_4 =$ 2) $BaSO_3 + HCl =$ 3) $FeCl_3 + NaOH =$ 4) $Sn(OH)_2 + H_2SO_4 =$ 5) $Sn(OH)_2 + KOH =$ 6) $Na_2HPO_4 + NaOH =$	14	1) $CaCO_3 + HNO_3 =$ 2) $CH_3COONa + HCl =$ 3) $Pb(NO_3)_2 + H_2S =$ 4) $AgNO_3 + CaCl_2 =$ 5) $Sn(OH)_2 + NaOH =$ 6) $K_2SO_3 + HCl =$

Продолжение 2 табл. 10

Вари- ант	Взаимодействующие вещества	Вари- ант	Взаимодействующие вещества
11	1) $Al(OH)_3 + NaOH =$ 2) $CaCO_3 + HCl =$ 3) $K_2SO_3 + BaCl_2 =$ 4) $Na_2S + CuSO_4 =$ 5) $H_2CO_3 + KOH =$ 6) $FeSO_4 + K_2CO_3 =$	15	1) $H_2S + SnCl_2 =$ 2) $Pb(OH)_2 + NaOH =$ 3) $CrCl_3 + NaOH =$ 4) $H_2SO_4 + BaCl_2 =$ 5) $Zn(OH)_2 + KOH =$ 6) $CuSO_4 + NaCl =$
12	1) $PbCO_3 + HNO_3 =$ 2) $NH_4Cl + AgNO_3 =$ 3) $CuSO_4 + ZnCl_2 =$ 4) $Fe(OH)_3 + H_2SO_4 =$ 5) $Zn(OH)_2 + NaOH =$ 6) $H_2S + Pb(NO_3)_2 =$	16	1) $FeCO_3 + HCl =$ 2) $BaCl_2 + Pb(NO_3)_2 =$ 3) $Pb(NO_3)_2 + K_2CO_3 =$ 4) $Cr(OH)_3 + NaOH =$ 5) $Sn(OH)_2 + HCl =$ 6) $Sn(NO_3)_2 + H_2S =$
17	1) $Fe_2S_3 + HCl =$ 2) $Zn(NO_3)_2 + K_2CO_3 =$ 3) $CoSO_4 + K_2S =$ 4) $Sn(OH)_2 + H_2SO_4 =$ 5) $Fe_2(SO_4)_3 + NaOH =$ 6) $Sn(OH)_2 + KOH =$	21	1) $MnSO_3 + HCl =$ 2) $SO_2 + NaOH =$ 3) $K_2SiO_3 + H_2SO_4 =$ 4) $Na_3PO_4 + FeSO_4 =$ 5) $Sb(OH)_3 + H_2SO_4 =$ 6) $Sb(OH)_3 + NaOH =$
18	1) $FeOHCl_2 + NaOH =$ 2) $Na_2CO_3 + HCl =$ 3) $Be(OH)_2 + NaOH =$ 4) $(NH_4)_3PO_4 + NaOH =$ 5) $Cu(NO_3)_2 + Na_2S =$ 6) $K_2SO_3 + BaCl_2 =$	22	1) $KHSO_3 + HCl =$ 2) $SO_2 + KOH =$ 3) $CaS + HCl =$ 4) $Sb(NO_3)_3 + H_2S =$ 5) $As(OH)_3 + H_2SO_4 =$ 6) $As(OH)_3 + NaOH =$
19	1) $FeCl_3 + CuSO_4 =$ 2) $Pb(OH)_2 + NaOH =$ 3) $Fe(OH)_3 + H_2SO_4 =$ 4) $BaCl_2 + AgNO_3 =$ 5) $Pb(NO_3)_2 + NaJ =$ 6) $(CuOH)_2CO_3 + HCl =$	23	1) $SrS + HCl =$ 2) $Ni(OH)_2 + H_2SO_4 =$ 3) $Al(OH)_3 + NaOH =$ 4) $AgNO_3 + KCl =$ 5) $MgOHCl + NaOH =$ 6) $NaHCO_3 + HCl =$

Окончание табл. 10

Вариант	Взаимодействующие вещества	Вариант	Взаимодействующие вещества
20	1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 =$ 2) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} =$ 3) $\text{NaOH} + \text{CO}_2 =$ 4) $\text{CuCl}_2 + \text{NaOH} =$ 5) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ 6) $\text{K}_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 =$	24	1) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{HCl} =$ 2) $\text{H}_2\text{S} + \text{AgNO}_3 =$ 3) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3 =$ 4) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} =$ 5) $\text{SO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$ 6) $\text{MgOHCl} + \text{KOH} =$
25	1) $\text{CO}_2 + \text{NaOH} =$ 2) $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3 + \text{HCl} =$ 3) $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} =$		4) $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ 5) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$ 6) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 =$

Задача 12. Составить по два молекулярных уравнения реакций к следующим ионно-молекулярным уравнениям:

Таблица 11

Исходные данные к задаче 12

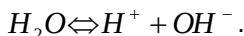
Вариант	Ионные уравнения реакций	Вариант	Ионные уравнения реакций
1	1) $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$ 2) $\text{MgOH}^+ + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$	8	1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$
2	1) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ 3) $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{PbSO}_3$	9	1) $\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MnCO}_3$ 2) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
3	1) $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3$ 2) $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{HNO}_2$ 3) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	10	1) $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
4	1) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ 2) $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{J}^- = \text{PbJ}_2$ 3) $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS}$	11	1) $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$ 2) $\text{Sb}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ = \text{Sb}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 3) $2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} = \text{Bi}_2\text{S}_3$

Окончание табл. 11

Вари- ант	Ионные уравнения реакций	Вари- ант	Ионные уравнения реакций
5	1) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2 \text{H}^+$ 2) $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3$ 3) $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	12	1) $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^- = \text{PbCl}_2$
6	1) $2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} = \text{Fe}_2\text{S}_3$ 2) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	13	1) $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$ 2) $2 \text{OH}^- + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn}(\text{OH})_2$ 3) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
7	1) $\text{SiO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3$ 2) $\text{CN}^- + \text{H}^+ = \text{HCN}$ 3) $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$	14	1) $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}$ 2) $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3$ 3) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
15	1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$ 3) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$	20	1) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}$ 3) $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{PbSO}_3$
16	1) $2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} = \text{Fe}_2\text{S}_3$ 2) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	21	1) $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3$ 2) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
17	1) $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- = \text{HNO}_2$ 2) $2 \text{OH}^- + \text{Be}^{2+} = \text{Be}(\text{OH})_2$ 3) $2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} = \text{Bi}_2\text{S}_3$	22	1) $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^- = \text{PbCl}_2$ 3) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
18	1) $\text{H}^+ + \text{CN}^- = \text{HCN}$ 2) $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$ 3) $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	23	1) $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2$ 2) $\text{H}^+ + \text{CN}^- = \text{HCN}$ 3) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
19	1) $\text{SiO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3$ 2) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2 \text{H}^+$	24	1) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3$
25	1) $2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} = \text{Bi}_2\text{S}_3$ 2) $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$ 3) $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$		

5. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH

Вода является слабым электролитом, и ее электролитическая диссоциация описывается уравнением



Константа равновесия процесса диссоциации воды при 25 °C составляет

$$K_c = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

где $[H^+]$, $[OH^-]$, $[H_2O]$ – равновесные концентрации ионов H^+ , OH^- и недиссоциированных молекул воды соответственно, *моль/л*.

Вследствие малой степени диссоциации воды концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной общей концентрации воды ($[H_2O] = C_{H_2O} = 1000 / 18$, *моль / л*) и объединить ее, как величину постоянную в разбавленных растворах, с константой равновесия

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{1000}{18} = 10^{-14} = K_w,$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (*)$$

В воде и разбавленных водных растворах произведение концентраций ионов водорода на концентрацию гидроксид-ионов есть величина постоянная, при 25 °C равная 10^{-14} . Это произведение называют *ионным произведением воды* и обозначают K_w . Концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в этом произведении выражены в *моль/л*.

Для количественной характеристики реакции среды раствора используется водородный показатель *pH* и гидроксильный показатель *pOH*

$$pH = -\lg[H^+] \text{ и } pOH = -\lg[OH^-].$$

Здесь $[H^+]$ и $[OH^-]$ выражены в *моль/л*.

Логарифмируя равенство (*), можно показать, что

$$pH + pOH = 14.$$

В нейтральных растворах $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.

В нейтральных растворах $pH = 7$.

В кислых растворах $pH < 7$.

В щелочных растворах $pH > 7$.

5.1. Вычисление водородного показателя

Для расчета pH сильных кислот находят концентрацию ионов водорода с учетом полной диссоциации кислоты.

Для расчета pH щелочей используют соотношение $pH + pOH = 14$, при этом концентрацию ионов OH^- определяют аналогично концентрации ионов H^+ для кислот.

Для разбавленных растворов сильных кислот и оснований приближенные значения pH можно вести по концентрации ионов $[H^+]$ без учета влияния ионной силы раствора.

Пример 5.1

Рассчитайте pH и pOH для 10^{-3} М раствора HCl .

Решение

Хлороводородная кислота является сильным электролитом; следовательно, $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л, тогда

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[10^{-3}] = 3$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-11} = 11.$$

5.2. Вычисление концентраций ионов H^+ и OH^- по известному значению водородного показателя

Пример 5.2

Вычислите концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, pH которого равен 12.

Решение

$$pH = -\lg[H^+]; \lg[H^+] = -pH = -12;$$

$$\lg[H^+] = -12. \text{ Следовательно, } [H^+] = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов OH^-

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

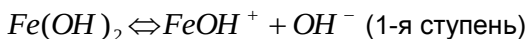
5.3. Вычисление pH в растворах слабых электролитов

Расчет pH слабых кислот и оснований проводят по формуле

$$pH = -\lg[H^+] \text{ и } pH = 14 - pOH = pK_w + \lg[OH^-]$$

При этом равновесные концентрации ионов H^+ и OH^- рассчитывают, исходя из соответствующих констант диссоциации слабых электролитов или степеней диссоциации.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато, например



Каждая стадия характеризуется константой диссоциации. Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации по соответствующей ступени выражается законом Оствальда

$$K_d = \alpha^2 C_0 / (1 - \alpha), \text{ или при } \alpha \ll 1$$

$$K_d = \frac{\alpha^2}{C_0},$$

где C_0 – концентрация слабого электролита, моль/л.

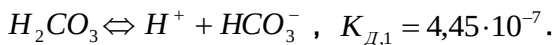
При расчете pH обычно учитывают только 1-ю ступень диссоциации слабого электролита.

Пример 5.3

Рассчитайте pH 0,002 М раствора H_2CO_3 .

Решение

Запишем 1-ю ступень диссоциации слабой угольной кислоты



Равновесную концентрацию ионов H^+ можно рассчитать двумя способами: из выражения для $K_{д,1}$ и через степень диссоциации α .

1 способ

Пусть концентрация диссоциированных молекул H_2CO_3 равна C (моль/л), тогда в соответствие с уравнением диссоциации, равновесные концентрации ионов будут равны

$$[H^+] = [HCO_3^-] = C,$$

а равновесная концентрация недиссоциированных молекул составит

$$[H_2CO_3] = 0,002 - C \text{ моль/л.}$$

Подставляя эти значения в выражение для $K_{д,1}$, получим

$$K_{д,1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{C \cdot C}{(0,002 - C)} = 4,4 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{или } \frac{C^2}{0,002 - C} = 4,4 \cdot 10^{-7}.$$

Решая это уравнение относительно C , получим

$$C = [H^+] = 3 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Тогда } pH = -\lg[H^+] = -\lg[3 \cdot 10^{-5}] = 4,52.$$

2 способ

Поскольку $K_{д,1} < 10^{-4}$, в данном случае можно рассчитать α по упрощенному выражению

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{д,1}}{C_0}} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} / 2 \cdot 10^{-3}} = 1,49 \cdot 10^{-2}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации $[H^+] = [HCO_3^-]$ и равна концентрации диссоциированных по 1-й ступени молекул H_2CO_3 . Тогда по определению степени диссоциации α

$$\alpha = \frac{C}{C_0} = \frac{[H^+]}{C_0}.$$

$$[H^+] = \alpha \cdot C_0 = 1,49 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 2,98 \cdot 10^{-5} \sim 3 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Получим } pH = -\lg 3 \cdot 10^{-5} = 4,52.$$

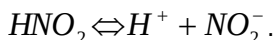
Оба способа приводят к одному и тому же значению pH , но второй позволяет избежать решения квадратного уравнения и получить дополнительную характеристику раствора – α .

Пример 5.4

Рассчитайте концентрацию азотистой кислоты HNO_2 в растворе с pH 2,7.

Решение:

Азотистая кислота – слабый электролит, который диссоциирует обратимо



Из уравнения диссоциации видно, что при диссоциации одной молекулы появляется один катион H^+ и один анион NO_2^- . Так как по условию pH раствора равен 2,7, концентрация образовавшихся ионов составляет

$$[H^+] = [NO_2^-] = 10^{-2,7} \text{ моль/л.}$$

При этом концентрация диссоциированной кислоты также составляет $10^{-2,7}$ моль/л.

Обозначив исходную концентрацию кислоты через X и учитывая, что в начальный момент продуктов диссоциации не было, находим, что при равновесии концентрация недиссоциированной кислоты

$$[HNO_2] = (x - 10^{-2,7}) \text{ моль/л,}$$

$$[H^+] = [NO_2^-] = 10^{-2,7} \text{ моль/л.}$$

Запишем выражение для константы диссоциации азотистой кислоты

$$K_{д, HNO_2} = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]}.$$

Подставим в это выражение численное значение $K_{д, HNO_2}$ и равновесные концентрации реагентов

$$4,6 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-2,7} \cdot 10^{-2,7}}{(x - 10^{2,7})}, \text{ откуда } x = 0,00214.$$

Значит, концентрация HNO_2 в растворе составляет 0,00214 моль/л.

5.4. Задания для самостоятельного решения

Задача 13. Вычислить pH растворов А и В, если

Таблица 12

Исходные данные к задаче 13

Вариант	А		В			
	раствор	концентрация	раствор	концентрация	α	K_d
1	HJ	0,001 М	H_2SO_3	0,001 М	-	$1,7 \cdot 10^{-2}$
2	H_2SO_4	T=0,00049 г/мл	H_2CO_3	0,002 М	-	$4,5 \cdot 10^{-7}$
3	HCl	0,01 Н	HNO_2	0,04 М	0,1	-
4	$NaOH$	0,001 М	$HCOH$	0,02 М	-	$1,7 \cdot 10^{-4}$
5	HCl	T=0,000365 г/мл	$H_2C_2O_4$	0,5 М	23,3 %	-
6	$Ba(OH)_2$	T=0,000171 г/мл	HF	0,01 М	-	$7,2 \cdot 10^{-4}$
7	HNO_3	0,001 Н	NH_4OH	0,005 М	-	$1,8 \cdot 10^{-5}$
8	H_2SO_4	0,05 М	HCN	0,01 М	$2,8 \cdot 10^{-4}$	-
9	$Ca(OH)_2$	0,05 М	CH_3COOH	0,01 М	-	$1,8 \cdot 10^{-5}$
10	$NaOH$	0,01 Н	NH_4OH	0,5 М	-	$1,8 \cdot 10^{-5}$
11	HNO_3	0,00135 г в 500 мл р-ра	HF	-	10 %	$6,6 \cdot 10^{-4}$
12	$Sr(OH)_2$	0,005 М	H_2CO_3	0,15 М	0,173 %	
13	H_2SO_4	0,001225 г к-ты в 250 мл р-ра	CH_3COOH	-	3 %	$1,8 \cdot 10^{-5}$
14	$LiOH$	0,001 М	HJO_3	0,1 М	-	$1,7 \cdot 10^{-1}$
15	$Ca(OH)_2$	0,005 М	H_2S	0,1 М	$1,05 \cdot 10^{-3}$	-

Окончание табл. 12

Вариант	А		В			
	раствор	концентрация	раствор	концентрация	α	K_d
16	H_2SO_4	0,05 М	HNO_2	0,01 М	-	$46,6 \cdot 10^{-4}$
17	H_2SO_4	0,001 М	NH_4OH	0,002 М	10 %	-
18	$NaOH$	0,016 г NaOH в 400 мл р-ра	$HBrO$	0,3 М	-	$2 \cdot 10^{-9}$
19	$NaOH$	0,01 Н	$H_2C_2O_4$	0,5 М	9 %	-
20	HBr	0,01 Н	H_3BO_3	0,05М	-	$5,8 \cdot 10^{-10}$
21	$RbOH$	0,03 М	$HBrO$	0,01 М	-	$2,1 \cdot 10^{-9}$
22	H_2SO_4	0,01 Н	H_2SiO_3	0,1 М	-	$2,2 \cdot 10^{-10}$
23	HCl	0,05 М	H_2Se	0,001	-	$1,7 \cdot 10^{-4}$
24	$Ba(OH)_2$	0,05 М	H_2TeO_3	0,5	-	$3 \cdot 10^{-3}$
25	$Ca(OH)_2$	0,01М	H_3BO_3	0,1	-	$5,8 \cdot 10^{-10}$

Задача 14. Вычислить концентрацию (....) раствора А, если pH имеет следующее значение (...).

Таблица 13

Исходные данные к задаче 14

В	Вид концентрации	Раствор А	Значение pH
1	C_M	HCl	1,0
2	$[H^+]$ и $[OH^-]$	$NaOH$	10,0
3	C_M	KOH	13,0
4	C_M	HNO_3	3,0
5	C_M	$NaOH$	9,0
6	$[H^+]$ и $[OH^-]$	$Ca(OH)_2$	9,0
7	C_M	HNO_3	2,0
8	C_M	$Ba(OH)_2$	10,0
9	C_M и $[H^+]$	H_2SO_4	3,0
10	$[OH^-]$ и $[H^+]$	$Ba(OH)_2$	11,0

Окончание табл. 13

В	Вид концентрации	Раствор А	Значение pH
11	$[H^+]$ и $[OH^-]$	HBr	2,0
12	C_M	HJ	3,0
13	$[OH^-]$	$LiOH$	9,0
14	$[H^+]$ и $[OH^-]$	HCl	5,5
15	C_M	H_2SO_4	2,0
16	C_H	$HClO_4$	3,0
17	C_H	$Sr(OH)_2$	10,0
18	$[H^+]$	HNO_3	2,0
19	$[OH^-]$	NH_4OH	13,0
20	C_M	KOH	13,0
21	$[H^+]$	H_2SO_4	2,0
22	C_M	$HClO_3$	1,0
23	C_H	H_2SO_4	2,0
24	$[H^+]$ и $[OH^-]$	$NaOH$	11,0
25	$[OH^-]$	$Ba(OH)_2$	10,0

6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

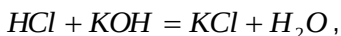
6.1. Понятие о гидролизе. Типы гидролиза солей

Один из видов ионных реакций – *гидролиз солей*: взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого образуется слабый электролит. При этом также образуется некоторый избыток либо ионов водорода, либо ионов гидроксидов, и pH раствора гидролизующейся соли отличается от нейтрального.

Гидролиз является частным случаем сольволиза – обменного разложения растворенного вещества и растворителя. Механизм гидролиза для разных типов соединений весьма различен. Так, гидролиз соединений, распадающихся в растворе на ионы, можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Характер и степень распада мо-

лекул гидратной оболочки зависят от природы катионов и анионов – чем сильнее поляризующее действие ионов, тем в большей степени протекает гидролиз.

Процесс гидролиза соли во многом является обратным процессу нейтрализации, т.е. процессу взаимодействия кислот с основаниями. Наиболее общим случаем реакций нейтрализации является взаимодействие кислот и оснований, различающихся по силе. При этом реакция не доходит до конца в силу протекания обратной реакции – гидролиза образующейся соли. Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием



то гидролиз ее не протекает, так как в системе присутствуют три сильных электролита и только один слабый (вода). Согласно принципу смещения равновесия, применительно к ионным реакциям в растворе, это равновесие целиком смещено вправо. Если же в реакции нейтрализации участвуют слабые кислоты и основания, то гидролиз протекает в значительной степени, и реакция нейтрализации обратима, так как слабые электролиты присутствуют и в левой, и в правой частях уравнения реакции. Таким образом, причина гидролиза заключается не только в участии в реакции слабых электролитов, но и в диссоциации самой воды. Сущность гидролиза с этой точки зрения состоит в том, что катион соли (слабое основание) или ее анион (слабая кислота) связывает соответственно ионы OH^- или H^+ с образованием слабого электролита.

В результате протекания гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ (или связываются ионы OH^-) или OH^- (если связываются ионы H^+), сообщающее раствору кислотные или основные свойства.

Суммарный эффект гидролиза определяется природой находящихся в растворе катионов и анионов. Гидролизу подвергаются соли, образованные:

- слабым основанием и сильной кислотой (например, $CoCl_2$);
- сильным основанием и слабой кислотой (например, Na_2SiO_3);
- слабым основанием и слабой кислотой (например, $(NH_4)_2S$).

Рассмотрим *три типа гидролиза*.

1. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой гидролизуются **по катиону**.

Например, соль NH_4Cl образована:

- основанием NH_4OH (слабое основание);
- кислотой HCl (сильная).

В водном растворе соль диссоциирует на катионы NH_4^+ и анионы Cl^-

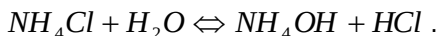


Гидролиз идет по иону слабого электролита, т.е. в данном случае главную роль играет катион NH_4^+ , который связывает гидроксид-ионы воды в слабое основание:



При этом в растворе накапливается избыток катионов водорода и реакция среды становится кислотой ($pH < 7$).

Для составления молекулярного уравнения высвобождающийся ион водорода нужно объединить с анионом сильной кислоты, образующей данную соль

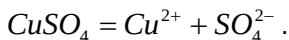


Получили молекулярное уравнение реакции гидролиза.

Если слабый электролит, образующий соль, подвергается ступенчатой диссоциации, то и гидролиз идет ступенчато. Например, соль $CuSO_4$, образована:

- основанием $Cu(OH)_2$ (слабое основание, которое диссоциирует ступенчато);
- кислотой H_2SO_4 (сильная кислота).

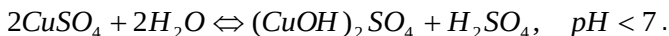
В водном растворе соль диссоциирует



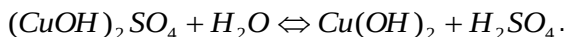
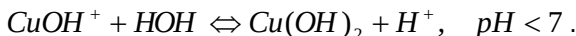
Возможны две степени гидролиза:



Для составления молекулярного уравнения положительно заряженные ионы нужно объединить с ионами сильной кислоты (SO_4^{2-}) и образовать формулы соединений.



2 ступень: с водой взаимодействуют ионы слабого основания – $CuOH^+$:



Практически гидролиз идет только по первой ступени.

Таким образом, соль слабого основания и сильной кислоты гидролизуеться по катиону с увеличением концентрации ионов водорода в растворе.

2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются **по аниону**.

Например, соль $NaCN$ образована:

- основанием $NaOH$ (сильное основание);
- кислотой HCN (слабая кислота).

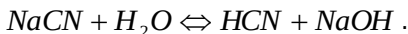
В водном растворе соль диссоциирует



Гидролиз идет по аниону слабого электролита, т.е.



Для составления молекулярного уравнения ионы объединяем с катионом сильного основания (Na^+)



Ионы OH^- , накапливающиеся в растворе, создают щелочную реакцию среды ($pH > 7$).

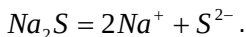
Гидролиз солей слабых многоосновных кислот протекает ступенчато.

Например, соль Na_2S образована:

- основанием $NaOH$ (сильное основание);

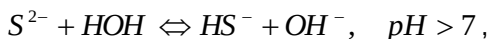
- кислотой H_2S (слабая кислота, которая в водном растворе диссоциирует ступенчато).

Диссоциация соли в водном растворе

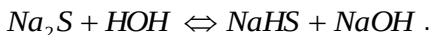


В данном случае гидролиз протекает в две ступени:

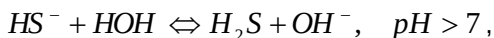
1 ступень: с водой взаимодействуют ионы слабой кислоты – сульфид-ионы



и молекулярное уравнение



2 ступень: с водой взаимодействуют ионы слабой кислоты – HS^-



и молекулярное уравнение



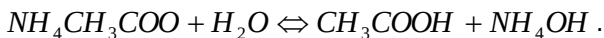
В результате гидролиза в растворе увеличивается концентрация гидроксид - ионов, следовательно, реакция среды – щелочная. Практически гидролиз идет по первой ступени.

Таким образом, соль сильного основания и слабой кислоты гидролизуеться по аниону с увеличением концентрации гидроксид - ионов в растворе.

Из приведенных примеров следует, что реакция среды в результате гидролиза определяется тем продуктом гидролиза, который является сильным электролитом.

3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются *и по катиону, и по аниону*. Катион и анион соли связывают соответственно гидроксид - ионы и ионы водорода молекул воды.

Поэтому реакция среды в результате гидролиза определяется относительной силой образующихся слабой кислоты и слабого основания и, например, может быть близка к нейтральной, хотя гидролиз протекает практически полностью. Например, ацетат аммония гидролизуеться по уравнению

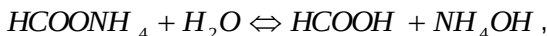


Константы диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония равны $K_{CH_3COOH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ и $K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$. Этим и объясняется нейтральная реакция среды при гидролизе NH_4CH_3COO .

При гидролизе цианида аммония



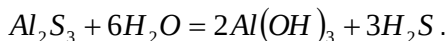
сравнение констант диссоциации кислоты и основания ($K_{HCN} = 7,2 \cdot 10^{-10}$) позволяет сделать вывод, что реакция среды будет щелочной. Напротив, гидролиз формиата аммония $HCOONH_4$, протекающий по уравнению



характеризуется слабокислой реакцией среды, что подтверждается сравнением констант диссоциации муравьиной кислоты ($K_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$) и гидроксида аммония.

Таким образом, при гидролизе солей, образованных одноосновными кислотами и однокислотными основаниями, единственными продуктами гидролиза будут кислота и основание. Соли многоосновных кислот и многокислотных оснований подвергаются ступенчатому гидролизу, и в числе продуктов могут образоваться соответственно кислые и основные соли.

Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и мало растворимы или неустойчивы, то гидролиз сопровождается полным разложением соли



Такие соли в водных растворах существовать не могут.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, например $NaCl$, гидролизу не подвергаются, среда остается нейтральной ($pH = 7$).

6.2. Количественные характеристики процесса гидролиза

Количественно процесс гидролиза солей может быть охарактеризован с помощью степени гидролиза h и константы гидролиза K_{Γ} .

Степень гидролиза h – показатель глубины протекания гидролиза, представляющий собой отношение концентрации гидролизованных молекул $C_{гидр}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита

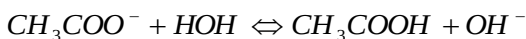
$$h = \frac{C_{гидр}}{C_B}.$$

Степень гидролиза обычно невелика. Причина низкой степени гидролиза заключается в том, что один из участников реакции – вода – является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ.

Константа гидролиза K_{Γ} – равна отношению ионного произведения воды K_w и константы диссоциации слабого электролита K_D

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_D}.$$

Например, при гидролизе ацетат – иона



выражение константы равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_2O]}.$$

(Для упрощения принимаем, что в разбавленных растворах активность ионов мало отличается от их концентрации $C_{иона} = a_{иона}$).

Концентрация недиссоциированных молекул воды постоянна, тогда

$$K_c \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_{\Gamma},$$

т.е. произведение константы равновесия и концентрации недиссоциированных молекул воды также величина постоянная и представляет собой константу гидролиза. Так как гидролиз определяется диссоциацией слабой кислоты и воды, то константу гидролиза удобно связать с константой диссоциации кислоты и ионным произведением воды. Умножив числитель и знаменатель выражения константы гидролиза K_{Γ} на $[H^+]$, получим

$$K_{\Gamma} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}$$

Так как $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$, $\frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = K_{д(CH_3COOH)}$,

$$\text{то } K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{д(CH_3COOH)}}.$$

Аналогично можно вывести формулы для расчета K_{Γ} для оставшихся двух типов гидролиза.

Если выразить концентрацию ионов и молекул при установлении равновесия



через степень гидролиза h и исходную концентрацию иона C , то получаем, что

$$[CH_3COO^-] = [OH^-] = hc, \text{ а } [CH_3COOH] = (1-h)c.$$

Подставив эти значения в выражение константы гидролиза, получим

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{д} = h^2 \cdot c / (1-h).$$

Если $h \ll 1$, то

$$K_{\Gamma} = h^2 \cdot c.$$

Отсюда следует, что $h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c}}.$

Из уравнения следует, что *степень гидролиза возрастает с уменьшением концентрации гидролизующегося иона.*

По уравнению $K_f = h^2 \cdot c$ можно найти равновесную концентрацию гидроксид – иона

$$[OH^-] = h \cdot c = \sqrt{K_f \cdot c}.$$

Если принять, что $a \approx c$, то

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg\sqrt{K_f \cdot c} = -\lg\sqrt{(K_w/K_d)c}.$$

Отсюда вычислим pH раствора соли

$$pH = pK_w - pOH = 14 - \lg\sqrt{K_f \cdot c}.$$

Анализ уравнений гидролиза показывает, что *в уравнении для расчета константы гидролиза по первой ступени используется константа диссоциации слабого электролита по последней ступени.*

В табл. 14 приведены формулы для расчета K_f , h и pH для всех типов гидролиза солей.

Таблица 14

Уравнения для вычисления константы гидролиза (K_f),
степени гидролиза (h) и кислотности растворов
гидролизующихся солей

Соль образована		K_f	h	Кислотность раствора, (моль/л)
основание	кислота			
Сильное	Слабая	$K_w/K_{d(к)}$	$\sqrt{K_f/c}$	$[OH^-] = h \cdot c = \sqrt{K_f \cdot c}$
Слабое	Сильная	$K_w/K_{d(осн)}$	$\sqrt{K_f/c}$	$[H^+] = h \cdot c = \sqrt{K_f \cdot c}$
Слабое	Слабая	$\frac{K_w}{K_{d(к)} \cdot K_{d(осн)}}$	K_f/c	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{d(к)}}{K_{d(осн)}}}$

$K_{d(осн)}$ - константа диссоциации слабого основания;

$K_{d(к)}$ - константа диссоциации слабой кислоты.

Влияние различных факторов на положение гидролитического равновесия можно оценить, воспользовавшись принципом Ле – Шателье. Разбавление раствора соли, что равносильно увеличению концентрации одного из реагентов (воды), усиливает гидролиз. При этом соответственно, гидролиз концентрированных растворов солей протекает в меньшей степени.

Повышение температуры влияет на гидролиз главным образом вследствие резкой температурной зависимости степени диссоциации воды. Поэтому при нагревании концентрация ионов H^+ и OH^- в растворе сильно возрастает, что увеличивает вероятность связывания их с образованием малодиссоциированной кислоты или основания, и при высоких температурах гидролиз протекает полнее.

При обратимом гидролизе соли сильной кислоты и слабого основания, в результате которого увеличивается кислотность среды, добавление кислоты подавляет гидролиз. Если же в результате гидролиза образуется свободное сильное основание, то гидролиз можно подавить, вводя в раствор дополнительное количество щелочи.

Пример 6.1

Вычислить K_f , h и pH в 0,5 М растворе $AlCl_3$, учитывая только 1-ю степень гидролиза.

Решение

Соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Ионно – молекулярное уравнение гидролиза соли по 1 - ой степени



Для расчета значений требуемых величин воспользуемся соответствующими формулами из табл. 14.

Константа гидролиза

$$K_f = K_w / K_{a, Al(OH)_3} = 10^{-14} / (1,38 \cdot 10^{-9}) = 7,25 \cdot 10^{-6}.$$

Поскольку полученное значение K_f очень мало, оценим степень гидролиз h по приближенной формуле

$$h = \sqrt{K_f / C_0} = \sqrt{7,25 \cdot 10^{-6} / (5 \cdot 10^{-1})} = 3,81 \cdot 10^{-3}.$$

Полученная величина много меньше единицы, следовательно, расчет по приближенной формуле правомерен.

В соответствии со стехиометрией реакции гидролиза

$$[H^+] = [AlOH^{2+}] = hC_0 = 3,81 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 = 1,91 \cdot 10^{-3}.$$

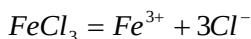
$$\text{Откуда: } pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,91 \cdot 10^{-3} = 2,6.$$

Пример 6.2

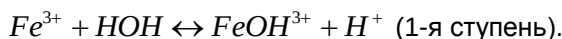
Рассчитайте концентрацию раствора $FeCl_3$, pH которого равен 3, учитывая только 1-ю ступень гидролиза.

Решение

Соль $FeCl_3$ полностью диссоциирует на ионы



Обозначим через C_0 искомую концентрацию соли. В соответствии со стехиометрией реакции в результате диссоциации образуется C_0 ионов Fe^{3+} , которые подвергаются гидролизу



Обозначим через C равновесную концентрацию гидролизованных ионов $FeOH^{2+}$. Тогда $[FeOH^{2+}] = [H^+] = C$, а равновесная концентрация негидролизированных ионов Fe^{3+}

$$[Fe^{3+}] = C_0 - C.$$

Запишем выражение для константы гидролиза по 1-ой ступени

$$K_{\Gamma_1} = \frac{[FeOH^{2+}] \cdot [H^+]}{[Fe^{3+}]} = \frac{C \cdot C}{(C_0 - C)} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{C_0 - 10^{-3}}.$$

С другой стороны

$$K_{\Gamma_1} = K_w / K_{д, 3, Fe(OH)_3} = 10^{-14} / (1,35 \cdot 10^{-12}) = 7,4 \cdot 10^{-3}.$$

Приравнявая оба выражения и решая относительно C_0 , получаем $C_{0(FeCl_3)} = 1,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

6.3. Задания для самостоятельного решения

Задача. 15.

- А.** Какие из солей (...) подвергаются гидролизу? Составьте для них молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза, во всех случаях укажите pH среды (>7 , <7 , $=7$).
- Б.** Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соли (...). Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора этой соли с концентрацией C_m . Расчет произвести, учитывая только первую ступень гидролиза. Значения констант диссоциации кислот и оснований представлены в табл. 4 ПРИЛОЖЕНИЯ.

Таблица 15

Исходные данные к задаче 15

№ ва ри ан та	А			Б	
	Формулы солей			Формула соли	C_m раст- вора соли
1	$NaClO$	SnJ_2	Rb_2SO_4	Na_2SO_3	0,03
2	Na_2HPO_4	$Rb(NO_3)_2$	NH_4ClO	Na_2BO_3	0,02
3	Li_2SO_3	$AlCl_3$	$(NH_4)_2CO_3$	K_2S	0,04
4	KCN	ZnJ_2	$Cu(CH_3COO)_2$	$Rb(NO_3)_2$	0,06
5	$Ca(HS)_2$	$NiSO_4$	Na_2CrO_4	$Al_2(SO_4)_3$	0,02
6	Na_3PO_4	$MnBr_2$	$(NH_4)_2S$	$NaNO_2$	0,03
7	$Ca(CH_3COO)_2$	$Fe_2(SO_4)_3$	Al_2S_3	$HCOOLi$	0,009
8	Na_2WO_4	$Cu(NO_3)_2$	$Pb(CH_3COO)_2$	Na_2SiO_3	0,07
9	Rb_2S	$(NH_4)_2SO_4$	$NaJO_4$	K_2SO_3	0,08
10	K_2SiO_3	$Bi(NO_3)_3$	$HCOONH_4$	$(NH_4)_2SO_4$	0,05

Окончание табл. 15

№ ва ри ан та	А			Б	
	Формулы солей			Формула соли	C_M раствора соли
11	$NaNO_3$	$SnCl_2$	NH_4VO_3	Na_2CO_3	0,04
12	$Sr(CH_3COO)_2$	CrJ_3	$CsSO_4$	$FeCl_2$	0,03
13	$NaVO_3$	$Mn(ClO_4)_2$	$Zn(CH_3COO)_2$	$Ba(NO_2)_2$	0,05
14	CH_3COOK	$Ge(SO_4)_2$	$(NH_4)_2HPO_4$	KNO_2	0,02
15	$K_2C_2O_4$	$TeBr_4$	$LiCl$	$Ca(NO_2)_2$	0,02
16	$NaHSO_3$	$MnSO_4$	$Fe(CH_3COO)_3$	Na_2S	0,03
17	$Ca(CN)_2$	$CuCl_2$	$NaClO_4$	$AlCl_3$	0,04
18	$KHSO_3$	$CoSO_4$	$HCOONa$	K_2CO_3	0,05
19	Na_2SiO_3	NH_4NO_3	$K_2Cr_2O_7$	NH_4Cl	0,06
20	$KReO_4$	$FeCl_3$	$Al(CH_3COO)_3$	$CrCl_3$	0,08
21	$Ba(NO_2)_2$	$(NH_4)_2CrO_4$	$CaCl_2$	$ZnCl_2$	0,03
22	$NaCN$	$Zn(NO_3)_2$	$Mg(CH_3COO)_2$	$NiSO_4$	0,09
23	NaF	$Fe(NO_3)_3$	NH_4HCOO	$Al_2(SO_4)_3$	0,05
24	$Ba(CH_3COO)_2$	$Be(NO_3)_2$	KBr	$CuSO_4$	0,09
25	Na_2HAsO_4	$SbCl_3$	NH_4CN	K_2Se	0,008

7. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ «ОСАДОК – НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР МАЛОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА». ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям (например, к равновесиям в жидких растворах), так и к гетерогенным равновесиям, т.е. к равновесиям в гетерогенных системах.

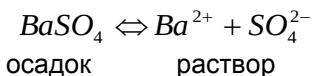
Гетерогенное равновесие – это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.

В химии часто встречаются гетерогенные системы и равновесия двух типов:

- осадок (твердая фаза) какого-либо вещества, находящийся в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкая фаза),

- две равновесные жидкие фазы, например, водный раствор и органический растворитель, не смешивающиеся друг с другом, между которыми распределено растворимое вещество, находящиеся в равновесии с обеими жидкими фазами.

Примером системы первого типа может служить насыщенный водный раствор сульфата бария $BaSO_4$, находящийся в равновесии с осадком сульфата бария



В гетерогенной системе при постоянной температуре с течением времени самопроизвольно достигается состояние равновесия.

7.1. Способы выражения растворимости малорастворимых сильных электролитов

Сильные электролиты, растворимость которых не превышает $\sim 10^{-2}$ моль/л, обычно считают малорастворимыми. Например, это $AgCl$, $CaCO_3$, растворимость которых в воде очень низкая.

Растворившаяся часть малорастворимого сильного электролита в растворе полностью распадается на ионы. Непродиссоциировавшие молекулы сильного электролита в растворе отсутствуют.

Под *растворимостью* понимают концентрацию насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре.

Массовая растворимость вещества C_m – это масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в одном литре его насыщенного раствора

$$C_m = \frac{m}{V},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

V – объем насыщенного раствора, л.

Массовая растворимость вещества выражается в г/л.

Молярная растворимость вещества S – это количество растворенного вещества (в моль), содержащееся в одном литре его насыщенного раствора

$$S = \frac{m}{MV},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V – объем насыщенного раствора, л.

Молярная растворимость вещества выражается в моль/л.

Растворимость малорастворимого сильного электролита зависит от его природы и природы растворителя, температуры, давления (обычно зависимость от давления мала, если не выделяют-ся и не поглощаются газообразные вещества), присутствия других электролитов в растворе (имеющих и не имеющих одноименные ионы с рассматриваемым малорастворимым электролитом), а также различных веществ (в т.ч. нейтральных молекул), способных образовывать комплексные соединения с данным малорастворимым электролитом или вступающих с ним в другие химические реакции.

7.2. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита

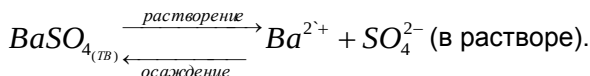
Произведение растворимости (ПР) малорастворимого сильного электролита – это величина, равная произведению равновесных концентраций (или активностей) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Это понятие применимо к сильным электролитам, у которых молярная растворимость $S < 10^{-2}$ моль/л.

Рассмотрим примеры выражения произведения растворимости малорастворимого сильного электролита.

а) Произведение растворимости сульфата бария $BaSO_4$ для водных растворов.

В гетерогенной системе, состоящей из находящихся в равновесии осадка $BaSO_4$ и его насыщенного раствора, устанавливается гетерогенное равновесие

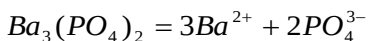


Сульфат бария – сильный электролит. В его водном насыщенном растворе не существует непродиссоциировавших молекул. По определению $ПР$

$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}].$$

При комнатной температуре $ПР_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

б) Произведение растворимости ортофосфата бария $Ba_3(PO_4)_2$ для водных растворов



$$ПР_{Ba_3(PO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

При комнатной температуре $ПР_{Ba_3(PO_4)_2} = 6 \cdot 10^{-39}$.

Рассмотрим *условие образования осадка* малорастворимого сильного электролита в частном случае – образование осадка $BaSO_4$ в водной среде.

Произведение растворимости соли для чистой водной среды

$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = const, \text{ при } T = const.$$

Концентрации ионов бария $[Ba^{2+}]$ и сульфат-ионов $[SO_4^{2-}]$ в растворе сульфата бария в чистой воде одинаковы и равны концентрации растворенного сульфата бария, независимо от того, является ли раствор насыщенным или ненасыщенным

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = [BaSO_4] \text{ (растворимый)}.$$

Произведение концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} называют произведением концентраций (фактическим) (иногда – ионным произведением) и обозначают PK .

Если в ненасыщенном растворе сульфата бария концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} меньше их концентраций в насыщенном растворе, то произведение концентрации меньше произведения растворимости

$$\begin{aligned} [Ba^{2+}] &< S ; [SO_4^{2-}] < S \\ [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] &= C_M^2 < PP = S^2, \end{aligned}$$

где C_M – молярная концентрация растворенного $BaSO_4$.

Из ненасыщенного раствора осадок $BaSO_4$ не выпадает.

Если произведение концентраций PK будет больше произведения растворимости PP , значит концентрация ионов в растворе выше их молярной растворимости

$$\begin{aligned} [Ba^{2+}] &> S ; [SO_4^{2-}] > S \\ [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] &> PP = S^2, \end{aligned}$$

т.е. раствор пересыщенный. Осадок будет выпадать до тех пор, пока концентрации ионов станут равными их концентрации S в насыщенном растворе. В этом случае произведение концентраций сравняется с произведением растворимости

$$\begin{aligned} [Ba^{2+}] &= S ; [SO_4^{2-}] = S \\ [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] &= PP = S^2. \end{aligned}$$

Таким образом, *условие образования осадка*: малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение фактических концентраций ионов (PK) достигает величины, большей величины произведения растворимости (PP) электролита.

Если ионное произведение меньше произведения растворимости, то осадок не выпадает.

Произведение растворимости и растворимость взаимосвязанные величины, поэтому по известной растворимости вещества можно найти значения произведения растворимости и наоборот.

7.3. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита

Пример 7.1

Рассчитайте произведение растворимости свежееосажденно-го гидроксида магния $Mg(OH)_2$, если в 500 мл его насыщенного раствора содержится $1,55 \cdot 10^{-2}$ г этого соединения.

Решение

Гидроксид магния – сильный малорастворимый электролит. Растворившаяся часть его полностью распадается на ионы



Произведение растворимости

$$PP_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2,$$

где $[Mg^{2+}]$ и $[OH^-]$ – соответственно молярные концентрации ионов Mg^{2+} и OH^- в насыщенном водном растворе гидроксида магния.

Обозначив концентрацию гидроксида магния через молярную растворимость S , получим

$$[Mg^{2+}] = S, \quad [OH^-] = 2S,$$

поскольку при электролитической диссоциации гидроксида магния из одной частицы $Mg(OH)_2$ образуются один катион Mg^{2+} и два аниона OH^- . Тогда

$$PP_{Mg(OH)_2} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3.$$

Значение S молярной растворимости гидроксида магния найдем из условия задачи

$$S = 1,55 \cdot 10^{-2} / (58,320 \cdot 0,5) = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

где 58,320 г/моль – молярная масса гидроксида магния;
0,5 л – объем насыщенного раствора.

Следовательно, произведение растворимости

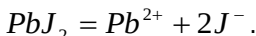
$$PP_{Mg(OH)_2} = 4 \cdot (5,3 \cdot 10^{-4})^3 = 6,01 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 7.2

Рассчитайте молярную концентрацию катионов свинца $[Pb^{2+}]$ и иодид-ионов $[J^-]$ в насыщенном водном растворе иодида свинца PbJ_2 , если его произведение растворимости составляет $ПП_{PbJ_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$.

Решение

Иодид свинца в водном растворе диссоциирует по схеме



Тогда

$$ПП_{PbJ_2} = [Pb^{2+}][J^-]^2.$$

Учитывая, что

$$[Pb^{2+}] = S \text{ и } [J^-] = 2S,$$

где S – молярная растворимость PbJ_2 , моль/л;
можем записать

$$ПП_{PbJ_2} = S(2S)^2 = 4S^3.$$

Отсюда

$$S = [Pb^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{ПП}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$2S = [J^-] = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Растворимости веществ, рассчитанные из значений их произведений растворимости, являются оценочными, т.к. не учитывают возможных побочных реакций.

Введение в раствор электролита, содержащего одноименные с осадком ионы, не образующие с ним растворимые комплексные соединения, понижает растворимость малорастворимого сильного электролита, т.е. увеличивает полноту осаждения вещества.

Введение в гетерогенную систему добавок постороннего (индифферентного) электролита приводит к изменению растворимости малорастворимого сильного электролита вследствие изменения коэффициентов активностей ионов (это явление называется солевым эффектом). Солевой эффект в меньшей степени изменяет растворимость осадка (в несколько раз) по сравнению с влиянием одноименных ионов (в несколько десятков и в сотни раз).

7.4. Задания для самостоятельного решения

Задача 16. Рассчитайте произведение растворимости вещества А, если известна концентрация его насыщенного водного раствора.

Таблица 16

Исходные данные к задаче 16

Вариант	Вещество А	Концентрация насыщенного раствора
1	$AgCl$	$1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л
2	$PbCrO_4$	$4,4 \cdot 10^{-5}$ г/л
3	NH_4MgPO_4	$8,6 \cdot 10^{-3}$ г/л
4	$Mg(OH)_2$	$7,98 \cdot 10^{-3}$ г в 600 мл H_2O
5	$Pb(OH)_2$	$\omega = 0,133 \%$ ($\rho = 1$ г/мл)
6	$Pb_3(PO_4)_2$	$1,02 \cdot 10^{-6}$ моль ионов PO_4^{3-}
7	Ag_2CrO_4	0,011 г Ag_2CrO_4 в 500 мл H_2O
8	$MgCO_3$	$6,67 \cdot 10^{-2}$ г/л
9	$Pb_3(PO_4)_2$	$1,2 \cdot 10^{-6}$ г/л
10	PbF_2	0,515 г ионов Pb^{2+}
11	FeS	$6 \cdot 10^{-10}$ моль/л ионов Fe^{2+}
12	MgF_2	0,001 моль/л
13	$Fe(OH)_2$	$1,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л
14	Ag_3PO_4	0,0065 г/л
15	$AgBrO_3$	0,35 г в 200 мл H_2O
16	PbJ_2	0,204 г PbJ_2 в 300 мл
17	$Fe(OH)_2$	$0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л
18	$PbSO_4$	в 6 л содержится в виде ионов 0,186 г свинца
19	$AgBr$	$1 \cdot 10^{-5}$ г/100 г H_2O
20	$Zn(OH)_2$	$2,2 \cdot 10^{-5}$ г/100 г H_2O
21	$Co(OH)_2$	$0,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л
22	$PbCl_2$	10,58 г/л
23	CoS	$5 \cdot 10^{-10}$ г/100 г H_2O
24	$Cu(OH)_2$	$3,84 \cdot 10^{-9}$ г/л
25	$SrCO_3$	0,059 г/100 г H_2O

Задача 17.

- а) Найти растворимость вещества А, в моль/л и г/л, если известно значение PP_A .

Таблица 17

Исходные данные к задаче 17 (а)

Вариант	Вещество А	PP_A
1	$PbSO_4$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
2	Ag_2CO_3	$5,0 \cdot 10^{-12}$
3	$AgCl$	$1,4 \cdot 10^{-4}$ (при 100 °С)
4	$Mg_3(PO_4)_2$	В 10 л содержится 3 г $Mg_3(PO_4)_2$
5	$CaCO_3$	$4,4 \cdot 10^{-9}$
6	Ag_3PO_4	$1,8 \cdot 10^{-18}$
7	$Pb_3(PO_4)_2$	$1,5 \cdot 10^{-32}$
8	$Fe(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$
9	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$
10	$BaSO_4$	$1,8 \cdot 10^{-10}$

- б) Рассчитайте концентрации ионов (....) в насыщенном растворе вещества А, если известно значение PP_A .

Таблица 18

Исходные данные к задаче 17 (б)

Вариант	Ионы	Вещество А	PP_A
11	Ca^{2+} и PO_4^{3-}	$1 \cdot 10^{-25}$	$Ca_3(PO_4)_2$
12	Pb^{2+} и J^-	$8,7 \cdot 10^{-9}$	PbJ_2
13	Ag^+ и J^-	$8,3 \cdot 10^{-17}$	AgJ
14	Ag^+ и $C_2O_4^{2-}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$Ag_2C_2O_4$
15	$[Hg_2]^{2+}$ и Cl^-	$1,5 \cdot 10^{-18}$	Hg_2Cl_2
16	Ca^{2+} и F^-	$3,2 \cdot 10^{-11}$	CaF_2
17	Al^{3+} и OH^-	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$Al(OH)_3$
18	Cd^{2+} и CO_3^{2-}	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$CdCO_3$

- в) Произведение растворимости вещества А составляет ($PP_A = \dots$).
Сколько граммов частиц В в виде ионов содержится в заданном по условию объеме ($V = \dots$) насыщенного раствора?

Таблица 19

Исходные данные к задаче 17 (в)

Вариант	Вещество А	PP_A	В	Объем V
19	$CaSO_4$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Ca^{2+}	300 мл
20	Cu_2S	$2,0 \cdot 10^{-47}$	Cu^+	200 мл
21	$Mg(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	OH^-	1 л
22	Ag_3AsO_4	$1,0 \cdot 10^{-22}$	Ag^+	0,5 л
23	$Ag_2Cr_2O_7$	$2 \cdot 10^{-7}$	$Cr_2O_7^{2-}$	100 мл
24	CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$C_2O_4^{2-}$	1 л
25	MnS	$1,1 \cdot 10^{-13}$	Mn^{2+}	400 мл

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Неорганическая химия: В 3т. / под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: учебник для вузов / М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 240с.
2. Вольхин В.В. Общая химия. Специальный курс: Учебное пособие. – СПб.: Издательство «Лань», 2008. – 448с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. – М: «Интеграл – Пресс», 2002 г. – 728 с.
4. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2002 г. – 558 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001 г. – 743 с.
6. Задачи и упражнения по общей химии / Под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высшая школа, 2003 г. – 254 с.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2003 г. – 615 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Криоскопические (K_T) и эбуллиоскопические (E_T) константы
некоторых растворителей

Растворитель	K_T , К·кг/моль	E_T , К·кг/моль
Анилин	5,87	3,22
Бензол	5,12	2,53
Вода	1,86	0,52
Диэтиловый спирт	1,73	
Камфора	40,0	6,09
Хлороформ	4,9	3,63
Четыреххлористый углерод	2,98	5,3
Этиловый спирт	-	3,89

Таблица 2

Приближенные значения коэффициентов активности в зави-
симости от ионной силы раствора

Ионная сила раствора	Коэффициент активности ионов			
	1-зарядных	2-зарядных	3-зарядных	4-зарядных
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,86	0,73	0,56
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,81	0,64	0,45
$5 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,72	0,52	0,30
$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,63	0,39	0,19
$2 \cdot 10^{-2}$	0,87	0,57	0,28	0,12
$5 \cdot 10^{-2}$	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003
0,3	0,66			

Продолжение приложения

Таблица 3

Растворимость ионных соединений в воде

Соединение	Ион	Растворимы	Мало растворимы
Гидроксиды	OH^-	$LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)_2, Sr(OH)_2, Ba(OH)_2$	все остальные
Нитраты	NO_3^-	все	нет
Перхлораты	ClO_4^-		
Ацетаты	CH_3COO^-		
Хлораты	ClO_3^-		
Хлориды	Cl^-	все, кроме	$AgCl, PbCl_2, CuCl_2, Hg_2Cl_2$
Бромиды	Br^-	—”—	$AgBr, PbBr_2$
Иодиды	I^-	—”—	AgI, PbI_2
Сульфаты	SO_4^{2-}	—”—	$Ag_2SO_4, PbSO_4, BaSO_4, SrSO_4$
Сульфиды	S^{2-}	$(NH_4)_2S, K_2S, Na_2S, BaS, SrS, CaS$	все остальные
Сульфиты	SO_3^{2-}	$(NH_4)_2SO_3, K_2SO_3, Na_2SO_3$	—”—
Карбонаты	CO_3^{2-}	$(NH_4)_2CO_3, K_2CO_3, Na_2CO_3$	—”—
Фосфаты	PO_4^{3-}	$(NH_4)_3PO_4, K_3PO_4, Na_3PO_4$	—”—
Силикаты	SiO_3^{2-}	$(NH_4)_2SiO_3, K_2SiO_3, Na_2SiO_3$	—”—
Хроматы	CrO_4^{2-}	$(NH_4)_2CrO_4, K_2CrO_4, Na_2CrO_4$	—”—

Продолжение приложения

Таблица 4

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований ($T = 298\text{ K}$)

Название	Формула	K_d
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Молибденовая	H_2MoO_4	$K_{d1} = 2,9 \cdot 10^{-3}$ $K_{d2} = 1,4 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая	H_3AsO_4	$K_{d1} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$ $K_3 = 2,9 \cdot 10^{-12}$
Плавиковая	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Роданистовородная	$HSCN$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-3}$
Сероводородная	H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$
Угольная	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
Форфорная	H_3PO_4	$K_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
Хлорноватистая	$HClO$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
Борная	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
Селеноводородная	H_2Se	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$

Окончание приложения

Окончание табл. 4

Название	Формула	K_D
Кремниевая	H_2SiO_3	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
Циановодородная (синильная)	HCN	$7,9 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид бериллия	$Be(OH)_2$	$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$
Гидроксид кадмия	$Cd(OH)_2$	$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид меди (II)	$Cu(OH)_2$	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид никеля (II)	$Ni(OH)_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид свинца (II)	$Pb(OH)_2$	$K_1 = 9,9 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид хрома (III)	$Cr(OH)_3$	$K_3 = 1,02 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид цинка	$Zn(OH)_2$	$K_2 = 4,0 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид железа (III)	$Fe(OH)_3$	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид железа (II)	$Fe(OH)_2$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид никеля (II)	$Ni(OH)_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид марганца (II)	$Mn(OH)_2$	$K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ (при 303К)

Учебное текстовое электронное издание

**Махоткина Елена Станиславовна
Шубина Марианна Вячеславовна
Крылова Светлана Александровна**

РАСТВОРЫ

Учебное пособие

Издается полностью в авторской редакции

1,7 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2014 год

ФГБОУ ВПО «МГТУ»

Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»

Кафедра физической химии и химической технологии

Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий

e-mail: ceor_dot@mail.ru