

54
П211



МИНИСТЕРСТВО ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ РФ
СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ

И.А. ПАУЛИ

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Методические указания к практическим занятиям по теме
«Растворы» для студентов инженерно-технических
специальностей, изучающих дисциплины «Химия»,
«Аналитическая химия», «Коллоидная химия»,
«Введение в теорию технологических процессов»

УДК 541.8

П211

Паули И. А. **Свойства растворов**: Метод. указ. к практическим занятиям по теме «Растворы» для студентов инженерно-технических специальностей, изучающих дисциплины «Химия», «Аналитическая химия», «Коллоидная химия», «Введение в теорию технологических процессов». – Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2004. – 59 с.

В методических указаниях рассматриваются вопросы: общая характеристика растворов, способы выражения состава растворов, растворимость веществ, энергетические эффекты при образовании растворов, свойства растворов электролитов и неэлектролитов. Приводятся основные формулы, методы расчета и примеры решения типовых задач. Для закрепления изучаемого материала в качестве самостоятельной работы предлагается ряд задач с ответами.

Указания предназначены для студентов инженерно-технических специальностей дневного отделения СГУПС, изучающих дисциплины «Химия», «Аналитическая химия», «Коллоидная химия», «Введение в теорию технологических процессов».

Рассмотрены и утверждены к печати на заседании кафедры «Химия».

Ответственный редактор
д-р хим. наук, проф. С.А. Кутолин

Рецензенты:

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. А.И. Булавченко (ИНХ СО РАН)

канд. хим. наук, доц. Т.И. Вострикова (кафедра общей и биорганической химии Новосибирской государственной медицинской академии)

© Паули И. А., 2004

© Сибирский государственный университет
путей сообщения, 2004

ВВЕДЕНИЕ

Растворы имеют большое значение в жизни и практической деятельности человека. Очень многие химические реакции, в том числе технически и жизненно важные, протекают в растворах.

Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются все важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа и т. д.).

Все природные воды также являются растворами. Даже дождевая вода, считающаяся наиболее чистой, представляет собой раствор, так как содержит незначительные количества различных примесей, которые захватываются из воздуха. В пресных природных водах количество примесей колеблется от 0,01 до 0,1 % (масс.). Морская вода содержит до 3,5 % (масс.) растворенных веществ, основную массу которых составляет хлорид натрия.

Производства, в основе которых лежат химические процессы, обычно связаны с использованием растворов.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ

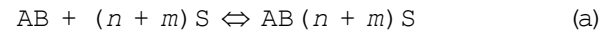
Растворами называются однородные системы переменного состава. Всякий раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, т.е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов. *Растворителем* считается компонент раствора, концентрация которого выше концентрации других компонентов. Фазовое состояние растворителя при образовании раствора не меняется.

Растворы могут иметь любое агрегатное состояние: твердое (растворы металлов), жидкое (растворы твердых, жидких, газообразных веществ в жидкостях), газообразное (смеси газов).

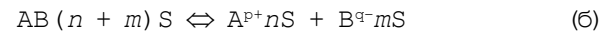
Растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями. К механическим смесям растворы приближает непостоянство их состава. В то же время однородность растворов резко отличает их от механических смесей и делает очень сходными с химическими соединениями. Так, выделение или поглощение теплоты при растворении различных веществ указывает на химическое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом. Однако в отличие от химических соединений, состав раствора может изменяться в широких пределах.

Взаимодействие между молекулами и ионами растворимого вещества и молекулами растворителя называют сольватацией (если растворителем является вода – гидратацией). Этот процесс может состоять из нескольких стадий, протекающих последовательно или одновременно: молекулярной диссоциации, образования сольватов (гидратов), ионизации и электролитической диссоциации. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться.

Молекулярная диссоциация происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворимого вещества АВ и $(n + m)$ молекулами растворителя S с образованием сольватированной молекулы АВ $(n + m) S$:



Образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы (стадия электролитической диссоциации):



Схематично процесс сольватации представлен на рис. 1.

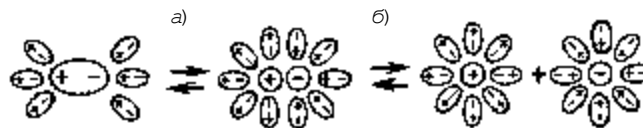


Рис. 1. Схема взаимодействия полярной молекулы растворимого вещества с полярными молекулами растворителя (сольватация)

2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Основной количественной характеристикой растворов является *концентрация*, которая отражает содержание растворенных веществ в единице массы, единице объема раствора или растворителя. Наиболее часто используют следующие способы выражения концентрации:

1) *массовая доля* ω – отношение массы растворенного вещества $m_{\text{в}}$ к массе всего раствора $m_{\text{р-ра}}$ (в процентах – число граммов растворенного вещества в 100 г раствора):

$$\omega = (m_{\text{в}} / m_{\text{р-ра}}) \cdot 100\%. \quad (1)$$

Например, 10 %-й раствор хлорида алюминия содержит 10 г AlCl_3 в 100 г раствора.

2) *молярная (молярная) доля* X_i – отношение числа молей данного компонента ν_i к сумме молей всех компонентов раствора:

$$X_i = \nu_i / \sum \nu_i, \quad (2)$$

где $i = 1, \dots, n$; n – число компонентов раствора.

3) *молярная концентрация* C_m (*молярность* m) – отношение числа молей растворенного вещества $\nu_{\text{в}}$ к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$ (число моль растворенного вещества в 1000 г (1 кг) растворителя):

$$C_m = \nu_{\text{в}} / m_{\text{р-ля}}, \text{ (моль/кг)}. \quad (3)$$

Часто молярность раствора обозначают буквой m после численного значения концентрации. Например, концентрацию водного раствора соляной кислоты, содержащего 0,5 моль кислоты на каждый килограмм воды, можно записать, как 0,5 m HCl или $C_m(\text{HCl}) = 0,5$ моль/кг.

4) *молярная концентрация* C_M (*молярность* M) – отношение числа молей растворенного вещества $\nu_{\text{в}}$ к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$ (число моль растворенного вещества в 1 л раствора):

$$C_M = \nu_{\text{в}} / V_{\text{р-ра}}, \text{ (моль/л)}. \quad (4)$$

Аналогично молярности молярность раствора часто обозначают буквой M после численного значения концентрации. Например, запись «2 M NaOH» означает, что в 1 л раствора гидроксида натрия содержится 2 моль NaOH.

5) *молярная концентрация эквивалента, или нормальная концентрация*, $C_{\text{н}}$ (*нормальность* n .) – отношение числа молей эквивалента растворенного вещества $\nu_{\text{эк}}$ к объему раство-

ра $V_{\text{р-ра}}$ (число моль эквивалента растворенного вещества в 1 л раствора):

$$C_{\text{н}} = \nu_{\text{эк}} / V_{\text{р-ра}}, \quad (\text{моль-экв/л}). \quad (5)$$

Запись «2 н. H_2SO_4 » означает, что в 1 л раствора серной кислоты содержится 2 моля эквивалента кислоты, т.е. $C_{\text{н}}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль-экв/л.

Поскольку вещества вступают в химическое взаимодействие в эквивалентных количествах (согласно закону эквивалентов), то для двух растворов, концентрация которых выражена нормальностью, можно рассчитать, в каких объемных соотношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка:

$$V_1 : V_2 = C_{\text{н}}(2) : C_{\text{н}}(1) \quad \text{или} \quad C_{\text{н}}(1) V_1 = C_{\text{н}}(2) V_2, \quad (6)$$

где $C_{\text{н}}(1)$, $C_{\text{н}}(2)$ и V_1 , V_2 — нормальная концентрация и объем первого и второго растворов соответственно.

б) *титр* T — масса растворенного вещества, г, в 1 мл (см^3) раствора. Вычисляется как отношение массы растворенного вещества $m_{\text{в-ва}}$ к объему раствора, выраженному в мл или см^3 :

$$T = m_{\text{в-ва}} / V_{\text{р-ра}}, \quad (\text{г/мл}). \quad (7)$$

Титр можно рассчитать, зная молярную или нормальную концентрацию раствора:

$$T = C_{\text{н}} M_{\text{эк}} / 1000 = C_{\text{м}} M / 1000, \quad (\text{г/мл}), \quad (8)$$

где $C_{\text{н}}$, $C_{\text{м}}$ — нормальная и молярная концентрации раствора, $M_{\text{эк}}$, M — эквивалентная и молярная массы растворенного вещества соответственно.

Примеры решения задач

Задача 1. Имеется водный раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с массовой долей $\omega = 10\%$ и плотностью $\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$. Каковы молярная и нормальная концентрации, моляльность, титр и мольная доля вещества в растворе?

Решение. 1. Для определения молярной концентрации $C_{\text{м}}$ воспользуемся формулой (4). По определению массовой доли в 100 г данного раствора содержится $m_{\text{в}} = 10 \text{ г}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Вычислив молярную массу ($M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ г/моль}$), определим число моль (количество вещества): $\nu_{\text{в}} = m_{\text{в}} / M = 10 / 342 = 0,029$ моль. 100 г раствора занимают объем

$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} / \rho = 100 / 1,105 = 90,5 \text{ см}^3 = 0,0905 \text{ л}$. Отсюда $C_M = 0,029 / 0,0905 = 0,32 \text{ моль/л}$.

2. Нормальную концентрацию определяем по формуле (5). Рассчитав эквивалентную массу вещества ($M_{\text{эк}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6 M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 57 \text{ г/моль-экв}$), определим число моль эквивалента: $\nu_{\text{эк}} = m_{\text{в}} / M_{\text{эк}} = 10 / 57 = 0,175 \text{ моль-экв}$. Зная объем раствора (п. 1), определим $C_{\text{н}} = 0,175 / 0,0905 = 1,93 \text{ моль-экв/л}$.

3. Исходя из того, что в 100 г раствора содержится $(100 - 10) = 90 \text{ г}$ воды, и зная число моль вещества (п. 1), по формуле (3) определим молярность: $C_m = 0,029 / 0,09 = 0,322 \text{ моль/кг}$.

4. Титр раствора определяем по формуле (7): $T = 10 / 90,5 = 0,1105 \text{ г/мл}$. Можно также воспользоваться соотношением (8): $T = 1,93 \cdot 57 / 1000 \approx 0,32 \cdot 342 / 1000 \approx 0,1100 \text{ г/мл}$. В этом случае получается менее точное значение титра, так как дополнительно накладывается ошибка расчета $C_{\text{н}}$ и C_M .

5. В соответствии с формулой (2) мольная доля сульфата алюминия $X_{\text{в}}$ определяется числом молей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \nu_1$ (п.1) и воды $\text{H}_2\text{O} \nu_2 = 90 / 18 = 5$ в растворе (раствор состоит только из двух компонентов): $X_{\text{в}} = 0,029 / (0,029 + 5) = 0,0058$.

Задача 2. Чему равна массовая доля 0,2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с плотностью $\rho = 1,015 \text{ г/см}^3$?

Решение. В соответствии с формулой (1) необходимо определить массу растворенного вещества $m_{\text{в}}$ и массу всего раствора $m_{\text{р-ра}}$. По определению в 1 л раствора содержится 0,2 моль вещества, что составляет $m_{\text{в}} = 0,2 \cdot 132 = 26,4 \text{ г}$. (Молярная масса $M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132 \text{ г/моль}$). Масса 1 л раствора $m_{\text{р-ра}} = 1,015 \cdot 1000 = 1015 \text{ г}$. Откуда массовая доля $\omega = (26,4 / 1015) \cdot 100 = 2,6 \%$.

Задача 3. Сколько граммов Na_2SO_4 потребуется для приготовления 300 мл раствора: 1) 0,3 М; 2) 0,3 н.; 3) с массовой долей 16 % ($\rho = 1,141 \text{ г/см}^3$)?

Решение. 1. Используя выражение (4), определим количество вещества сульфата натрия, необходимое для приготовления 300 мл (0,3 л) 0,3 М раствора: $\nu = C_M V_{\text{р-ра}} = 0,3 \cdot 0,3 = 0,09 \text{ моль}$. Тогда масса вещества составит $m_{\text{в}} = 0,09 \cdot 142 = 12,78 \text{ г}$. (Молярная масса $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$).

2. Согласно (5) число моль эквивалента вещества, необходимое для приготовления раствора: $v_{\text{эк}} = C_{\text{н}} V_{\text{р-ра}} = 0,3 \cdot 0,3 = 0,09$ моль-экв. Тогда масса вещества равна $m_{\text{в}} = 0,09 \cdot 71 = 6,39$ г. (Эквивалентная масса $M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 142 = 71$ г/моль-экв).

3. В соответствии с (1) для приготовления раствора понадобится масса сульфата натрия, равная $m_{\text{в}} = m_{\text{р-ра}} \omega / 100$. Зная объемы и плотность раствора, определим его массу: $m_{\text{р-ра}} = \rho V_{\text{р-ра}} = 1,141 \cdot 300 = 342,3$ г. Тогда $m_{\text{в}} = 342,3 \cdot 0,16 = 54,77$ г.

Задача 4. Какие объемы 2 М и 6 М растворов соляной кислоты HCl нужно смешать для приготовления 500 мл 3 М раствора?

Решение. Раствор, который следует приготовить, должен содержать $v = C_{\text{м}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 3 \cdot 0,5 = 1,5$ моль HCl. Пусть x л — объем 6 М раствора, который нужно взять. Этот объем содержит $6x$ молей HCl. Необходимый объем 2 М раствора составит тогда $(0,5 - x)$ л. В нем будет содержаться $2(0,5 - x)$ моль HCl. Составляем уравнение: $6x + 2(0,5 - x) = 1,5$. Решая уравнение, получаем $x = 0,125$ л (объем 6 М раствора). Соответственно объем 2 М раствора составит $(0,5 - 0,125) = 0,375$ л.

Задача 5. Для нейтрализации 42 мл серной кислоты H_2SO_4 потребовалось 14 мл 0,3 н. щелочи. Определить молярность кислоты.

Решение. Воспользовавшись соотношением (6), определим нормальность кислоты: $C_{\text{н}}(\text{кисл.}) = (C_{\text{н}}(\text{щел.}) \cdot V(\text{щел.})) / V(\text{кисл.}) = (0,3 \cdot 14) / 42 = 0,1$ моль-экв/л. Эквивалент $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ моль, т. е. 1 моль кислоты содержит 2 моль-эквивалента. Следовательно молярность кислоты будет в 2 раза ниже ее нормальности $C_{\text{м}}(\text{кисл.}) = 0,05$ моль/л.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какова нормальная концентрация 0,01 М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?
2. Чему равна молярная концентрация 0,04 н. раствора FeCl_2 ?
3. Сколько граммов FeCl_3 содержится в 300 мл 0,03 н. раствора?

4. Сколько граммов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нужно взять для приготовления 2 л 0,05 М раствора? Какова нормальная концентрация такого раствора?

5. В каком объеме 0,1 М водного раствора соды содержится 5,3 г Na_2CO_3 ?

6. К 600 г раствора NaOH с массовой долей 15 % прибавили 0,5 л воды. Какова массовая доля NaOH в новом растворе?

7. Сколько граммов воды содержится в 100 мл раствора соли с массовой долей 16 % и плотностью 1,17 г/см³?

8. Рассчитайте массы воды и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 1 л раствора с массовой долей безводной соли CuSO_4 8 % и плотностью 1,084 г/см³.

9. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 600 мл раствора с массовой долей Na_2SO_4 , равной 10 %?

10. К 900 мл воды прибавили 100 мл раствора серной кислоты с массовой долей вещества 60 % ($\rho = 1,5$ г/мл). Какова массовая доля H_2SO_4 в полученном растворе?

11. Определите молярную и нормальную концентрации, а также мольную долю вещества в водном растворе с массовой долей сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 25 %. Плотность раствора – 1,26 г/см³.

12. Какой объем 2 М HCl потребуются для нейтрализации 14 г KOH, содержащихся в 1 л раствора? Чему равна нормальная концентрация такого раствора щелочи?

13. Рассчитайте молярную концентрацию, моляльность, мольную долю вещества и титр раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 с массовой долей вещества 30 % и плотностью 1,18 г/см³.

14. Сколько молей воды и хлористого аммония NH_4Cl нужно взять для приготовления 200 мл раствора с массовой долей соли 25 % и плотностью 1,07 г/см³?

15. Какие объемы 1 М и 5 М растворов гидроксида натрия NaOH нужно смешать для приготовления 400 мл 4 М раствора?

16. В каких массовых соотношениях надо смешать два раствора с массовой долей растворенного вещества 5 % и 30 %, чтобы получить раствор с массовой долей 15 %?

17. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 мл раствора. Чему равны нормальность и титр кислоты?

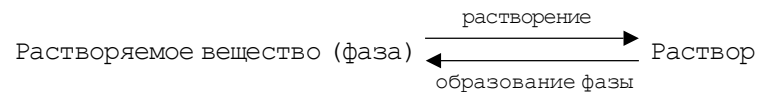
18. В 500 мл раствора содержится 7,1 г сульфата натрия Na_2SO_4 . Найдите молярную и массовую (в г/л) концентрацию ионов Na^+ и SO_4^{2-} в таком растворе.

19. Чему равны количество молей и масса ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в 200 мл 0,12 н. раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

20. Определите массовую долю раствора, полученного при смешивании 100 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 40 % ($\rho = 1,303 \text{ г/см}^3$) и 500 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$).

3. РАСТВОРИМОСТЬ

Под растворимостью понимают способность вещества растворяться в том или ином растворителе. При растворении вещества может возникать равновесие, при котором скорость растворения фазы равна скорости ее образования:



Раствор, в котором устанавливается равновесие между растворением и образованием (осаждением, кристаллизацией, выделением) вещества, называется насыщенным, а концентрация такого раствора при данной температуре – растворимостью s_p .

Численно растворимость можно выразить теми же способами, что и состав раствора. Чаще всего растворимость определяют как массу вещества, растворившегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора. Эту величину называют также коэффициентом растворимости.

Растворимость различных веществ в воде изменяется в широких пределах. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют *хорошо растворимым*; если растворяется менее 1 г вещества – *малорастворимым*,

наконец, практически *нерастворимым*, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества.

Растворение твердых веществ. Равновесие, устанавливающееся между веществом в кристаллическом состоянии и его насыщенным раствором (Кристалл + Растворитель \leftrightarrow Насыщенный раствор $\pm Q$), подчиняется принципу Ле-Шателье, согласно которому увеличение температуры может приводить как к увеличению, так и снижению растворимости (рис. 2).

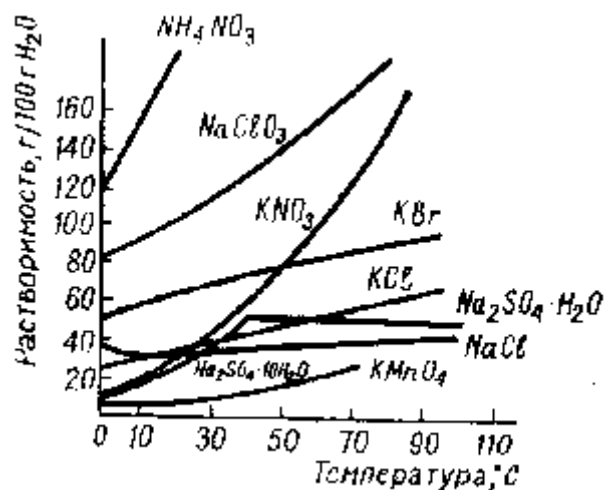


Рис. 2. Зависимость растворимости некоторых соединений от температуры

Растворение большинства твердых веществ сопровождается поглощением теплоты. Это объясняется затратой значительного количества энергии на разрушение кристаллической решетки твердого тела, что обычно не полностью компенсируется энергией, выделяющейся при образовании гидратов (сольватов). Растворимость таких веществ резко возрастает с повышением температуры. К ним относится большинство солей. Однако существует ряд веществ, растворимость которых с ростом температуры понижается (щелочи, многие соли лития, магния, алюминия). Энергия сольватации (гидратации) этих веществ достаточно велика, и образование раствора сопровождается выделением энергии.

На растворимость твердых веществ оказывает также влияние природа растворителя. Обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий аммиак), а неполярные – в неполярных растворителях (бензол, сероуглерод).

От давления растворимость твердых веществ практически не зависит, так как при растворении объем системы обычно изменяется незначительно.

Растворение жидкостей. Жидкости также могут растворяться в жидкостях. Некоторые из них неограниченно растворимы одна в другой, т. е. смешиваются в любых соотношениях, как, например, спирт и вода. Другие – взаимно растворяются лишь до определенного предела. Так, при смешивании диэтилового эфира с водой образуются два слоя: сверху насыщенный раствор воды в эфире, а снизу – насыщенный раствор эфира в воде. В большинстве случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута критическая температура растворения – температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях. Например, критическая температура растворения для системы фенол – вода равна 66,4 °С.

Как и в случае растворения твердых тел, взаимная растворимость жидкостей мало зависит от давления. Она заметно возрастает лишь при очень высоких давлениях (порядка тысячи атмосфер).

При введении в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, третьего вещества, способного растворяться в каждой из этих жидкостей, растворенное вещество распределяется между обеими жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них. При этом соблюдается **закон распределения Нернста–Шилова**, согласно которому при постоянной температуре соотношение равновесных концентраций между несмешивающимися жидкостями (фазами) является величиной постоянной, независимой от общего количества компонентов:

$$K_{\text{рас}} = C_A / C_B, \quad (9)$$

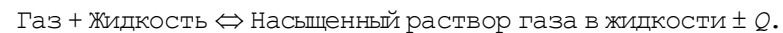
где $K_{\text{рас}}$ – коэффициент распределения; C_A и C_B – молярные концентрации вещества в жидкостях (фазах) А и В.

Например, коэффициент распределения йода между этиловым спиртом и сероуглеродом равен 2,8 (18 °С), а между сероуглеродом и водой – 413 (18 °С).

Закон распределения лежит в основе метода экстракции (извлечения), позволяющего извлекать растворенное вещество из раствора с помощью второго растворителя, не смешивающегося с первым. Например, с помощью сероуглерода можно извлечь (экстрагировать) из воды преобладающую часть растворенного в ней йода.

Растворение газов. Растворимость газов характеризуется коэффициентом абсорбции. **Коэффициент абсорбции** – объем газа, растворяющегося в одном объеме растворителя с образованием насыщенного раствора.

При растворении газа в жидкости устанавливается равновесие:



В воде растворение газов представляет собой экзотермический процесс. Поэтому *растворимость газов с повышением температуры уменьшается*. Вследствие этого кипячением можно удалить из воды весь растворенный в ней воздух. В органических растворителях газы нередко растворяются с поглощением теплоты, в этих случаях *с ростом температуры растворимость газа увеличивается*.

Поскольку при растворении газа в жидкости объем системы существенно уменьшается, *повышение давления способствует увеличению растворимости газа*. Процесс растворения газа в жидкости подчиняется **закону Генри**: *масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа:*

$$C = kp, \quad (10)$$

где C – массовая концентрация газа в насыщенном растворе; p – парциальное давление; k – константа (коэффициент) Генри.

Из закона Генри вытекает важное следствие: *объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном*

объеме жидкости, не зависит от его парциального давления. Именно поэтому растворимость газов обычно выражают не в граммах, а в миллилитрах, указывая объем газа, растворяющегося в 100 мл растворителя.

Если над жидкостью находится смесь газов, то растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением.

Закон Генри выполняется при не очень высоких давлениях в отсутствие химического взаимодействия газов с растворителем.

Примеры решения задач

Задача 1. При 20 °С насыщенный раствор хлорида кадмия CdCl_2 содержит 53,3 % (масс.) соли. Определите коэффициент растворимости соли при этой температуре.

Решение. В соответствии с определением коэффициента растворимости найдем массу соли, содержащейся при данной температуре в 100 г воды. Для этого составим пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 53,3 \text{ г } \text{CdCl}_2 & \text{приходится} & \text{на } 46,7 \text{ г воды.} \\ x \text{ г } \text{CdCl}_2 & - & \text{на } 100 \text{ г воды.} \end{array}$$

Получаем $x = 53,3 \cdot 100 / 46,7 = 114,1$ г. Следовательно, растворимость CdCl_2 при 20 °С равна 114,1 г в 100 г воды.

Задача 2. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г NH_4Cl . Какая масса NH_4Cl выделится из раствора при охлаждении его до 50 °С, если растворимость NH_4Cl при этой температуре равна 50 г в 100 г воды?

Решение. После охлаждения раствора масса воды в нем не изменится. Определим массу соли, которая останется в растворе после охлаждения. Для этого составим пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} \text{На } 100 \text{ г воды} & \text{приходится} & 50 \text{ г } \text{NH}_4\text{Cl}. \\ \text{На } 500 \text{ г воды} & - & x \text{ г } \text{NH}_4\text{Cl}. \end{array}$$

Получаем $x = 500 \cdot 50 / 100 = 250$ г. Следовательно, в осадок выпадет $(300 - 250) = 50$ г NH_4Cl .

Задача 3. При 293 К и давлении 101 кПа растворимость H_2S в воде равна 2,58 ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$). Рассчитайте массовую долю H_2S в таком растворе.

Решение. По условию задачи при $T = 293$ К и $P = 101$ кПа в 1 л воды растворяется $V = 2,58$ л газа. Приведем указанный

объем к нормальным условиям, учитывая, что давление соответствует нормальному ($P_0 = 101$ кПа) :

$$V_0 = VT_0/T = 2,58 \cdot 273/293 = 2,4 \text{ л.}$$

Это соответствует количеству вещества H_2S : $v = 2,4/22,4 = 0,107$ моль, масса которого равна $m = v \cdot M = 0,107 \cdot 34 = 3,638$ г (молярная масса $M(\text{H}_2\text{S}) = 34$ г/моль) . Считая плотность воды за 1, находим массовую долю газа $\omega = m_{\text{газа}} \cdot 100 / (m_{\text{газа}} + m_{\text{воды}}) = 363,8 / (3,638 + 1000) = 0,36 \%$.

Задача 4. Газовую смесь, содержащую 15 % O_2 и 85 % N_2 (по объему) взболтали с водой при 0°C до получения насыщенного раствора. Рассчитайте процентное соотношение (по объему) растворенных в воде газов. Коэффициенты абсорбции кислорода и азота при данной температуре составляют соответственно 0,049 и 0,023.

Решение. По условию задачи в 1 л воды растворяется 49 мл O_2 и 23 мл N_2 . Учитывая парциальные давления газов (0,15 и 0,85 соответственно для O_2 и N_2 от общего давления газовой смеси, если считать его равным единице), найдем объемы растворенных в воде газов: $V_1 = 49 \cdot 0,15 = 7,35$ мл O_2 и $V_2 = 23 \cdot 0,85 = 19,55$ мл N_2 . Тогда общий объем газов составит: $V = V_1 + V_2 = 7,35 + 19,55 = 26,9$ мл. Теперь рассчитаем процентное содержание каждого газа:

$$\omega(\text{O}_2) = 7,35 \cdot 100 / 26,9 = 27,3 \%;$$

$$\omega(\text{N}_2) = 19,55 \cdot 100 / 26,9 = 72,7 \%.$$

Задачи для самостоятельного решения

21. Сколько граммов Na_2SO_4 и мл H_2O следует взять для приготовления насыщенного при 20°C ($\omega = 16 \%$; $\rho = 1,141$ г/см³) раствора объемом 1,5 л? Чему равна растворимость C_p (моль/л) Na_2SO_4 при этой температуре?

22. Коэффициент растворимости сульфата меди при 30°C равен 25 г на 100 г воды. Будет ли при этой температуре 18 %-й раствор соли насыщенным?

23. Сколько граммов нитрата калия выкристаллизуется из 105 г насыщенного при 60°C раствора, если его охладить до 0°C ? Коэффициенты растворимости соли при указанных температурах соответственно равны 110 и 13 г в 100 г воды.

24. Растворимость NH_4Cl при 90°C равна 70 г в 100 г H_2O , а при 50°C – 50 г в 100 г H_2O . Какова масса выпавшего осадка при охлаждении насыщенного при 90°C раствора до 50°C ? Чему равна моляльность насыщенного при 50°C раствора?

25. Растворимость хлората калия при 70°C равна 30,2 г, а при 30°C – 10,1 г в 100 г воды. Сколько граммов хлората калия выделится из 70 г насыщенного при 70°C раствора, если его охладить до 30°C ?

26. Объясните неограниченную растворимость толуола в бензоле, неограниченную растворимость воды в этиловом спирте и ограниченную растворимость воды в бензоле.

27. Объясните неограниченную растворимость воды в серной кислоте и ограниченную – в керосине.

28. Растворимость газов ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$) при 273 К и $P = 101,3$ кПа составляет: для H_2 – 0,022; для H_2S – 4,67; для NH_3 – 1300. Объясните наблюдаемую закономерность.

29. 1 л воды насыщен CO_2 при 0°C под давлением 506,6 кПа. Какой объем займет растворенный газ, если выделить его из воды и привести к нормальным условиям? Растворимость CO_2 при 0°C равна 171 мл в 100 мл воды.

30. Растворимость аммиака при 20°C равна 702 мл в 1 мл воды. Найти массовую долю аммиака в насыщенном растворе. Парциальное давление NH_3 считать равным нормальному атмосферному давлению.

31. В 1 л при 0°C растворяется 4,62 л H_2S . Под каким давлением надо растворять этот газ, чтобы получить раствор с массовой долей H_2S 5%?

32. Коэффициент абсорбции CO_2 при 0°C равен 1,71. При каком давлении растворимость CO_2 в воде при той же температуре составит 16 г/л?

33. Растворимость кислорода в воде при 293 К и $P = 101,3$ кПа составляет 0,031 ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$). При каком давлении растворимость кислорода в воде: а) возрастет в 2 раза; б) уменьшится в 5 раз?

34. Насколько понизится массовая доля SO_2 в насыщенном водном растворе при повышении температуры от 0 до 20°C , если растворимость диоксида серы при этих температурах составляет 79,8 и 39,4 ($\text{м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$) соответственно?

35. Растворимость аммиака в воде при 293 К и $P = 101,3$ кПа составляет $710 \text{ (м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O)}$. Сколько граммов аммиака может раствориться в 5 л воды при таких условиях?

36. Рассчитать процентный состав (по объему) воздуха, выделенного из воды, имевшей температуру 20°C . Атмосферный воздух содержит 21 % O_2 и 79 % N_2 (по объему). Коэффициент абсорбции кислорода при этой температуре равен 0,031, а азота – 0,0154.

37. Газовую смесь, содержащую 40 % N_2O и 60 % NO (по объему), растворяли при 17°C и постоянном давлении в воде до полного насыщения последней. Рассчитать процентный состав (по объему) газовой смеси после выделения ее из воды, если при 17°C коэффициенты абсорбции N_2O и NO составляют соответственно 0,690 и 0,050.

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ

Растворение представляет собой совокупность физических и химических явлений, среди которых можно выделить три основных процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся веществах (газах, жидкостях, твердых телах), требующее затраты энергии. При этом энтальпия системы растет: $\Delta H_1 > 0$;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается: $\Delta H_2 < 0$;

в) самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет: $\Delta H_3 > 0$.

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия ΔH_1 , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных

связей, невелика и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). При растворении кристаллических веществ разрушение решетки требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$).

Изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в данном растворителе называют **энтальпией растворения этого вещества**, или **теплотой растворения вещества**.

Теплота растворения вещества зависит от температуры и количества взятого растворителя. Например, теплота растворения нитрата аммония NH_4NO_3 и серной кислоты H_2SO_4 в воде в зависимости от массы воды m может меняться так:

m , г H_2O на 1 моль вещества	100	1000	10000	∞
$\Delta H_{298}^0 (\text{NH}_4\text{NO}_3)$, кДж/моль	18,16	24,31	25,75	25,77
$\Delta H_{298}^0 (\text{H}_2\text{SO}_4)$, кДж/моль	-53,39	-73,41	-76,96	-96,19

Растворение протекает самопроизвольно ($\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$) вплоть до насыщения раствора. При этом тепловой эффект процесса растворения (ΔH) и изменение энтропии при растворении (ΔS) могут быть и положительными, и отрицательными (процесс не может протекать самопроизвольно только тогда, когда $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$).

Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и с убылью энтропии ($\Delta S < 0$). Самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры. Чем выше температура, тем более вероятно, что величина $T\Delta S$ достигнет значения ΔH , а равенство $\Delta H = T\Delta S$ отвечает равновесию процесса растворения ($\Delta G = 0$), т. е. насыщению раствора.

Растворение кристаллических веществ часто идет с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и обычно сопровождается ростом энтропии ($\Delta S > 0$). В этом случае самопроизвольному течению процесса способствуют высокие температуры. При низких температурах возможно, что величина $T\Delta S$ не достигнет значения ΔH и энергия Гиббса процесса будет положительна ($\Delta G > 0$).

Примеры решения задач

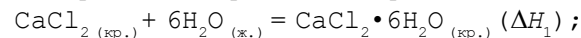
Задача 1. Энтальпия растворения в воде $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна 78,6 кДж/моль. Рассчитайте, на сколько градусов понизится температура при растворении 0,5 моль этой соли в 1000 г воды, принимая удельную теплоемкость раствора равной 4,18 Дж/(г·К).

Решение. По условию задачи при растворении в воде 1 моля соли поглощается 78,6 кДж теплоты ($\Delta H_{298}^0(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 78,6$ кДж/моль). Следовательно, при растворении 0,5 моль этой соли поглотится $Q = -\nu \cdot \Delta H_{298}^0 = -0,5 \cdot 78,6 = -39,3$ кДж. Определив молярную массу соли ($M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322$ г/моль), найдем массу раствора: $m_{\text{р-ра}} = m_{\text{воды}} + m_{\text{соли}} = 1000 + 0,5 \cdot 322 = 1161$ г. Из соотношения $Q = cm_{\text{р-ра}} \Delta t = cm_{\text{р-ра}} (t_2 - t_1)$, где Q – теплота, выделившаяся или поглотившаяся при растворении, c – удельная теплоемкость раствора, $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, t_2, t_1 – конечная и начальная температуры раствора, найдем, как изменится температура раствора при растворении соли: $\Delta t = Q/cm_{\text{р-ра}} = -39,3 \cdot 10^3 / 4,18 \cdot 1161 = -8,1$. Таким образом, температура раствора понизится на 8,1 градуса.

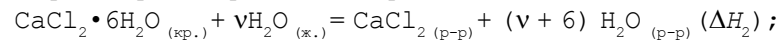
Задача 2. При растворении в воде 5 г безводного хлорида кальция выделилось 3,41 кДж, а при растворении в воде 0,023 моль кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 0,435 кДж. Рассчитайте энтальпию образования кристаллогидрата из безводной соли и воды.

Решение. Процесс растворения безводной соли можно представить в виде двух последовательных стадий:

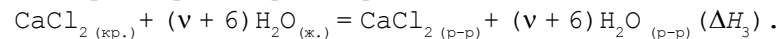
1) образование кристаллогидрата



2) растворение кристаллогидрата



Суммарный процесс растворения безводной соли:



Согласно закону Гесса, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, откуда искомая энтальпия образования кристаллогидрата из безводной соли и воды $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$. Определим энтальпию растворения безводной соли:

$\Delta H_3 = -Q/v = -QM/m = -3,41 \cdot 111/5 = -75,70$ кДж/моль.
(Молярная масса безводной соли $M(\text{CaCl}_2) = 111$ г/моль).

Аналогично энтальпия растворения кристаллогидрата:

$\Delta H_2 = -Q/v = -(-0,435)/0,023 = 18,91$ кДж/моль.

Теперь найдем энтальпию образования кристаллогидрата:

$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -75,70 - 18,91 = -94,61$ кДж/моль. Таким образом, образование кристаллогидрата идет с выделением тепла ($\Delta H_1 < 0, Q_1 > 0$).

Задачи для самостоятельного решения

38. Растворимость кислорода ($\text{м}^3/1 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$) составляет 0,049 при 273 К, 0,031 – при 293 К и 0,016 – при 313 К. Объясните наблюдаемую закономерность с позиций термодинамики растворения.

39. Энтальпия растворения NH_4NO_3 в воде равна $\Delta H = 26,7$ кДж/моль. На сколько градусов понизится температура при растворении 20 г NH_4NO_3 в 180 г, если удельную теплоемкость получившегося раствора принять равной 3,76 Дж/(г·К)?

40. При растворении 10 г NaOH в 250 г воды температура повысилась на 9,70 градуса. Определите энтальпию растворения NaOH, принимая удельную теплоемкость раствора равной 4,18 Дж/(г·К).

41. При растворении 1 моля H_2SO_4 в 800 г воды температура повысилась на 22,4 К. Определите энтальпию растворения, принимая удельную теплоемкость раствора равной 3,76 Дж/(г·К).

42. При растворении 25 г хлорида аммония в 315 г воды температура понизилась на 4,99 градуса. Определите энтальпию растворения NH_4Cl , принимая удельную теплоемкость раствора равной 4,18 Дж/(г·К).

43. При растворении 8 г CuSO_4 в 192 г воды температура повысилась на 3,95 градуса. Определите энтальпию образования $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли и воды, если известно, что энтальпия растворения кристаллогидрата составляет 11,7 кДж/моль, а удельная теплоемкость раствора равна 4,18 Дж/(г·К).

44. Энтальпия растворения NaOH в воде равна $\Delta H = -42,2$ кДж/моль. На сколько градусов повысится температура при

растворении 25 г NaOH в 400 г, если удельную теплоемкость получившегося раствора принять равной 4,18 Дж/(г·К)?

45. Энтальпия растворения H_2SO_4 в воде равна $\Delta H = -75,6$ кДж/моль. На сколько градусов повысится температура при растворении 1,75 моль H_2SO_4 в 900 г, если удельная теплоемкость получившегося раствора равна 3,76 Дж/(г·К)?

5. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Неэлектролитами называются вещества, процесс сольватации которых заканчивается на стадии молекулярной диссоциации с образованием сольватированной молекулы (на рис. 1 процесс (а)). Растворы неэлектролитов характеризуются отсутствием ионов, поэтому они не обладают ионной электрической проводимостью. Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств, которые зависят только от числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества и количества растворителя. Эти свойства называют *коллигативными* (коллективными). К ним относятся: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление. Перечисленные свойства особенно четко проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, т.е. веществ, давлением паров которых можно пренебречь. Примерами растворов неэлектролитов могут служить растворы сахара и кислорода в воде.

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью – величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается, так как молекулы растворенного вещества препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя. Французский ученый **Р. Рауль** открыл **закон**, согласно которому **понижение давления насыщенного пара растворителя А над раствором Δp_A пропорционально мольной доле растворенного вещества X_B** :

$$p_A = X_A p_A^0; \Delta p_A = p_A^0 - p_A = p_A^0 X_B = p_A^0 v_B / (v_A + v_B), \quad (11)$$
 где p_A^0, p_A – давление насыщенного пара растворителя соответ-

ственно над чистым растворителем и над раствором; X_A – мольная доля растворителя; v_A, v_B – количество растворителя и растворенного вещества соответственно. Величину $\Delta p_A / p_A^0 = (p_A^0 - p_A) / p_A^0$ называют *относительным понижением давления пара над раствором*.

Таким образом, с увеличением содержания растворенного компонента давление пара растворителя над раствором уменьшается.

Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле-Шателье. Например, равновесие между водой и ее паром, которому отвечает определенное давление насыщенного пара, можно выразить уравнением: $(H_2O)_{\text{жидк}} \leftrightarrow (H_2O)_{\text{пар}}$. При растворении в воде некоторого количества какого-либо вещества концентрация молекул воды понизится, и пойдет процесс, увеличивающий ее, – конденсация пара. Новое равновесие установится при более низком давлении насыщенного пара.

Замерзание и кипение растворов. Следствия из закона Рауля. Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (кипения, плавления, кристаллизации). В отличие от индивидуальных веществ, раствор кристаллизуется и кипит в некотором температурном интервале.

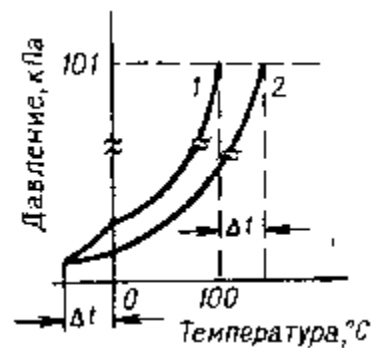


Рис. 3. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры над чистым растворителем (1) и над раствором нелетучего компонента (2)

и кипит в некотором температурном интервале. При этом температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Из закона Рауля вытекают два следствия. Согласно первому **температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя**. Это обусловлено тем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным ат-

мосферному давлению (условие кипения жидкости) при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя (рис. 3).

Например, вода под давлением 101,3 кПа кипит при 100 °С потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа. При растворении в воде какого-либо нелетучего вещества давление ее паров понижается. И теперь, чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Таким образом, присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения. **Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ (разность между температурами кипения раствора $t_{\text{кип}}$ и чистого растворителя $t_{\text{кип}}^0$) пропорционально моляльности раствора C_m :**

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}^0 = K_{\text{э}} C_m, \quad (12)$$

где $K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая (от лат. «ebullire» – выкипать) постоянная растворителя.

Согласно второму следствию из закона Рауля **температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания (кристаллизации) чистого растворителя.** Это обусловлено более низким давлением пара растворителя над раствором, чем над растворителем (рис. 3). Понижение температуры замерзания (кристаллизации) растворов можно пояснить, используя принцип Ле-Шателье. Например, равновесие вода – лед при 0 °С соответствует уравнению: $(\text{H}_2\text{O})_{\text{тв}} \leftrightarrow (\text{H}_2\text{O})_{\text{жид}}$. При растворении в воде некоторого количества какого-либо вещества концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, – плавление льда. Для установления нового равновесия необходимо понизить температуру.

Понижение температуры замерзания (кристаллизации) $\Delta t_{\text{зам}}$ (разность между температурами замерзания (кристаллизации) чистого растворителя $t_{\text{зам}}^0$ и раствора $t_{\text{зам}}$) пропорционально моляльности раствора C_m :

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}}^0 - t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} C_m, \quad (13)$$

где $K_{\text{к}}$ – криоскопическая (от лат. «криос» – холод) постоянная растворителя.

Значения $K_{\text{в}}$ и $K_{\text{к}}$ зависят от природы растворителя (табл. 1 приложения).

Используя соотношения (12) и (13), можно определить молярную массу вещества. Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора с известными массами растворенного вещества $m_{\text{в}}$ и растворителя $m_{\text{а}}$. Затем молярную массу растворенного вещества $M_{\text{в}}$ определяют по уравнению

$$M_{\text{в}} = (10^3 K m_{\text{в}}) / \Delta t m_{\text{а}}, \quad (14)$$

где $K \equiv K_{\text{в}}$ либо $K \equiv K_{\text{к}}$; соответственно $\Delta t \equiv \Delta t_{\text{к}}$ либо $\Delta t \equiv \Delta t_{\text{зам}}$.

Более точные данные получают в результате измерения температуры замерзания.

Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется осмосом.

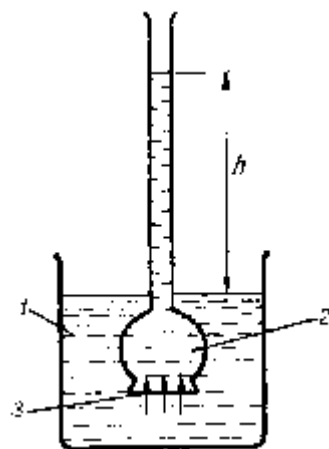


Рис. 4. Схема осмометра: 1 — сосуд с водой; 2 — сосуд, переходящий вверх в узкую вертикальную трубку, заполненный раствором; 3 — полупроницаемая мембрана

Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается высота его столба (рис. 4). Количественно осмос характеризуется осмотическим давлением, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Оно равно давлению столба раствора в ос-

мометре (приборе для измерения осмотического давления) высотой h (см. рис. 4).

При равновесии внешнее давление уравнивает осмотическое давление. В этом случае скорости прямого и обратного переходов молекул через полупроницаемую перегородку становятся одинаковыми. Если внешнее давление, приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического π , т. е. $P > \pi$, то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше и растворитель будет переходить в разбавленный раствор (или чистый растворитель). Этот процесс, называемый *обратным осмосом*, используется для очистки природных и сточных вод, для получения питьевой воды из морской воды.

Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры и не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. В 1886 г. голландский физхимик Я. Г. Вант-Гофф показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора описывается уравнением состояния идеального газа:

$$\pi V = \nu RT \text{ или } \pi = RT\nu/V,$$

откуда

$$\pi = C_M RT, \quad (15)$$

где π – осмотическое давление, кПа; C_M – молярная концентрация раствора (4), моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8,34 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура раствора.

Осмоз играет очень важную роль в биохимических процессах, обеспечивая поднятие воды по стеблю растения, питание клеток, упругость мягких органов растения (листьев, стеблей, лепестков цветов) и многие другие явления. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется *гипертоническим*, если ниже внутриклеточного – *гипотоническим*. Например, среднее осмотическое давление крови при 36 °С равно 780 кПа.

Примеры решения задач

Задача 1. Определить давление пара при 65 °С над раствором, содержащим 13,68 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г воды, если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 25 кПа.

Решение. Для определения давления пара над раствором воспользуемся законом Рауля (соотношение (11)): $p_{\text{пара}} = X_{\text{воды}} p_{\text{пара}}^0$. Для этого необходимо найти мольную долю растворителя (воды) в растворе: $X_{\text{воды}} = \nu_{\text{воды}} / (\nu_{\text{воды}} + \nu_{\text{сахарозы}})$. Количество вещества сахарозы $\nu_{\text{сахарозы}} = m/M = 13,68/342 = 0,04$ моль (молярная масса сахарозы $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342$ г/моль). Количество вещества воды $\nu_{\text{воды}} = m/M = 90/18 = 5$ моль (молярная масса воды $M(H_2O) = 18$ г/моль). Получаем $X_{\text{воды}} = 5/5,04 = 0,99$. Следовательно, давление пара над раствором $p_{\text{пара}} = 0,99 \cdot 25 = 24,8$ кПа.

Задача 2. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа. Сколько граммов глицерина $C_3H_5(OH)_3$ надо растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 Па?

Решение. Используя закон Рауля (11), определим мольную долю глицерина в растворе: $X_{\text{глиц}} = \Delta p_{\text{пара}} / p_{\text{пара}}^0 = 133,3/2340 = 0,057$. Учитывая, что $X_{\text{глиц}} = \nu_{\text{глиц}} / (\nu_{\text{воды}} + \nu_{\text{глиц}})$ и определив количество вещества воды $\nu_{\text{воды}} = 180/18 = 10$ моль, составляем уравнение: $0,057 = \nu_{\text{глиц}} / (10 + \nu_{\text{глиц}})$. Решив уравнение, получаем $\nu_{\text{глиц}} = 0,6$ моль. Посчитав молярную массу глицерина ($M(C_3H_5(OH)_3) = 92$ г/моль), находим массу глицерина, которую надо растворить в воде $m_{\text{глиц}} = \nu_{\text{глиц}} M = 0,6 \cdot 92 = 55,2$ г.

Задача 3. При какой приблизительно температуре будет кипеть 50 %-й раствор (по массе) сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$?

Решение. Для решения задачи надо применить первое следствие из закона Рауля (12) $\Delta t_{\text{кип}} = K_m C_m$ ($K_m(H_2O) = 0,52$ кг·К·моль⁻¹). Для этого необходимо пересчитать процентную концентрацию раствора (1) на моляльность (3). По определению в 100 г 50 %-го (по массе) раствора содержится 50 г сахарозы и 50 г (0,05 кг) воды. Следовательно, количество вещества сахарозы в 100 г раствора $\nu_{\text{сахарозы}} = m/M = 50/342 = 0,146$ моль (молярная масса сахарозы $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342$ г/моль). Тогда моляльность раствора $C_m = \nu_{\text{сахарозы}} / m_{\text{воды}} =$

$= 0,146/0,05 = 2,92$ моль/кг. Теперь определим повышение температуры кипения раствора $\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}^0 = K_{\text{э}} C_m = 0,52 \cdot 2,92 = 1,5$ градуса. Учитывая, что вода кипит при 100°C , получаем температуру, при которой будет кипеть раствор $t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}}^0 + \Delta t_{\text{кип}} = 100 + 1,5 = 101,5^\circ\text{C}$.

Задача 4. Водно-спиртовой раствор, содержащий 15 % спирта ($\rho = 0,97$ г/мл = 970 г/л), кристаллизуется при $-10,26^\circ\text{C}$. Найти молекулярную массу спирта и осмотическое давление раствора при 293 К.

Решение. 1. Применим второе следствие из закона Рауля (13) $\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} C_m (K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1})$. Для этого рассчитаем моляльность спиртового раствора $C_m = \Delta t_{\text{зам}} / K_{\text{к}} = 10,26 / 1,86 = 5,5$ моль/кг. Исходя из определений моляльности (3) и массовой доли раствора (1), определяем количество вещества спирта в 100 г 15 %-го раствора $\nu_{\text{спирта}} = C_m m_{\text{воды}} = 5,5 \cdot 0,085 = 0,47$ моль и молярную массу спирта $M_{\text{спирта}} = m_{\text{спирта}} / \nu_{\text{спирта}} = 15 / 0,47 = 32$ г/моль.

2. Осмотическое давление раствора рассчитываем по закону Вант-Гоффа (15), для чего сначала рассчитываем молярность раствора (4) $C_M = \nu_{\text{спирта}} / V_{\text{р-ра}} = \nu_{\text{спирта}} \rho / m_{\text{р-ра}} = 0,47 \cdot 970 / 100 = 4,56$ моль/л. Тогда осмотическое давление будет равно $p = C_M RT = 4,56 \cdot 8,31 \cdot 293 = 11\,103$ кПа ≈ 11 МПа.

Задачи для самостоятельного решения

46. Чему равно давление насыщенного пара над 10 %-м раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 100°C ?

47. При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа. Насколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$? Чему равно осмотическое давление такого раствора, если $\rho = 1,01$ г/см³?

48. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

49. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться 40 %-й (по массе) раствор этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

50. Сколько граммов сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы: а) понизить температуру кристаллизации на 1 градус? б) повысить температуру кипения на 1 градус?

51. Какое вещество – камфару ($M = 152,2$ г/моль) или нафталин $C_{10}H_8$ – растворили в бензоле, если внесение 39 г этого вещества в 1000 г бензола привело к снижению температуры замерзания на 1,3 градуса?

52. В каком объемном соотношении следует смешать воду и этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$ ($\rho = 1,116$ г/см³) для приготовления антифриза с температурой замерзания минус 25 °С?

53. В радиатор автомобиля налили 9 л воды и прибавили 2 л метилового спирта (плотность равна 0,8 г/мл). При какой наименьшей температуре можно оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замерзнет?

54. При растворении 5 г вещества в 200 г воды получается не проводящий тока раствор, кристаллизующийся при минус 1,45 °С. Определите молярную массу растворенного вещества.

55. При растворении 13 г неэлектролита в 400 г диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ температура кипения повысилась на 0,453 градуса. Определите молярную массу растворенного вещества.

56. При растворении 3,24 г серы в 40 г бензола температура кипения последнего повысилась на 0,81 градуса. Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе?

57. В 60 г бензола растворено 2,09 г некоторого вещества, элементный состав которого (в % по массе): С – 50,69; Н – 4,23 и О – 45,08. Раствор кристаллизуется при 4,25 °С. Установите молекулярную формулу вещества. Чистый бензол кристаллизуется при 5,5 °С.

58. Температура кипения водного раствора сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ равна 101,4 °С. Вычислите молярную концентрацию и массовую долю сахарозы в растворе. При какой температуре замерзнет этот раствор?

59. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 350 г воды при 293 К. Плотность раствора считать равной единице.

60. При 20 °С осмотическое давление водного раствора некоторого электролита равно 438 кПа. Чему будет равно осмотическое давление раствора, если раствор разбавить в 3 раза, а температуру повысить до 40 °С.

61. При 25 °С осмотическое давление водного раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 мл

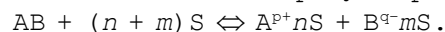
раствора, равно 0,70 кПа. Определите молярную массу вещества.

62. При 20 °С смешивают 1 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 243,4 кПа, с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 486,8 кПа. Определите осмотическое давление смешанного раствора.

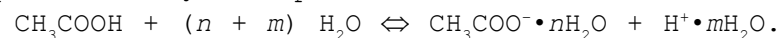
63. Чему равна масса этилового спирта, содержащегося в 1 л раствора, если этот раствор при 20 °С изотоничен раствору анилина $C_6H_5NH_2$, в 4 л которого содержится 18,6 г анилина?

6. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами называются вещества, процесс сольватации которых протекает до стадии *электролитической диссоциации* – образования сольватированных ионов (на рис. 1 процесс (б)). **Теория электролитической диссоциации** была выдвинута С. Аррениусом. Уравнение электролитической диссоциации можно записать, опустив промежуточные стадии, указав лишь начальные и конечные продукты реакции:



Например, процесс диссоциации уксусной кислоты в воде протекает следующим образом:



Особенностью сольватов (гидратов) как химических соединений является то, что коэффициенты n и m меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Обычно в уравнениях химических реакций сольватацию (гидратацию) ионов не указывают:



Наличие ионов в растворах электролитов обуславливает их ионную проводимость. Примерами растворов электролитов являются растворы щелочей, солей и неорганических кислот в воде, растворы ряда солей в жидком аммиаке.

В растворах некоторых электролитов диссоциирует лишь часть молекул. Количественной характеристикой электролитической диссоциации является **степень диссоциации α** – отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита. По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы. К

первой относят электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна единице и почти не зависит от концентрации раствора. Их называют **сильными электролитами**. К ним относятся водные растворы щелочей, большинства солей и некоторых кислот. Электролиты, степень диссоциации которых в растворах меньше единицы и уменьшается с ростом концентрации, называют **слабыми электролитами**. К ним относят воду, ряд кислот, основания p-, d-, f-элементов. Между этими двумя группами нет четкой границы, одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойства сильного, а в другом – слабого электролита. Например, иодид натрия и хлорид лития, имеющие ионную кристаллическую решетку, при растворении в воде ведут себя как сильные электролиты, при растворении же в ацетоне или уксусной кислоте эти вещества являются слабыми электролитами. Примеры сильных и слабых электролитов приведены в табл. 2. приложения.

Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества (молекул и ионов) в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же молярной концентрации. Поэтому коллигативные свойства (осмотическое давление, понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания) проявляются в растворах электролитов в большей степени. Если в результате диссоциации общее число частиц в растворе электролита возросло в i раз по сравнению с числом его молекул, то это должно быть учтено при расчете коллигативных свойств. Для этого в соответствующих расчетах вводится поправочный коэффициент, называемый *изотоническим коэффициентом* или *коэффициентом Вант-Гоффа* i .

Для вычисления осмотического давления (P , кПа) раствора электролита используют формулу:

$$p = iC_mRT, \quad (16)$$

где C_m – молярная концентрация электролита, моль/л; R – газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)); T – абсолютная температура, К.

Формула для вычисления понижения давления Δp пара растворителя приобретает вид:

$$\Delta p = p_0 i v_2 / (v_1 + i v_2), \quad (17)$$

где p_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем; v_2 – количество растворенного вещества; v_1 – количество вещества растворителя.

Понижение температуры замерзания (кристаллизации) и повышение температуры кипения раствора электролита находят по формулам:

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}}^0 - t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} C_m; \quad (18)$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}^0 = K_{\text{э}} C_m, \quad (19)$$

где $K_{\text{к}}$ и $K_{\text{э}}$ – соответственно криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные растворителя; C_m – моляльная концентрация электролита.

Изотонический коэффициент i может быть вычислен как отношение p , Δp , $\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$, найденных опытным путем, к тем же величинам, вычисленным без учета диссоциации электролита ($\pi_{\text{выч}}$, $\Delta p_{\text{выч}}$, $\Delta t_{\text{зам. выч}}$, $\Delta t_{\text{кип. выч}}$):

$$i = \pi / \pi_{\text{выч}} = \Delta p / \Delta p_{\text{выч}} = \Delta t_{\text{зам}} / \Delta t_{\text{зам. выч}} = \Delta t_{\text{кип}} / \Delta t_{\text{кип. выч}}. \quad (20)$$

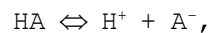
Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита α соотношением:

$$i = 1 + \alpha (k - 1) \text{ или } \alpha = (i - 1) / (k - 1), \quad (21)$$

где k – число ионов, на которые распадается молекула электролита при диссоциации. Например, для NaCl $k = 2$, для K_2SO_4 $k = 3$, $Al_2(SO_4)_3$ $k = 5$.

Таким образом, найдя по опытным данным значение i , можно вычислить степень диссоциации электролита в данном растворе. При этом следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким образом значение α выражает лишь «**кажущуюся**» степень диссоциации, поскольку в растворах сильные электролиты диссоциированы полностью. Наблюдаемое отличие кажущейся степени диссоциации от единицы связано с межйонными взаимодействиями в растворе.

Слабые электролиты. Слабые электролиты в растворах диссоциируют не полностью, процесс диссоциации протекает обратимо. В их растворах устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Так, в водном растворе слабой кислоты устанавливается равновесие



константа равновесия K_c которого равна

$$K_c = K_d = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] .$$

Константа равновесия для процесса диссоциации называется **константой диссоциации K_d** . Например, константа диссоциации уксусной кислоты равна

$$K_d = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] .$$

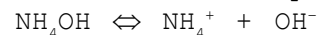
Для процесса диссоциации слабого основания



константа диссоциации равна

$$K_d = [\text{R}^+][\text{OH}^-] / [\text{RON}] .$$

Например, константа диссоциации гидроксида аммония



равна

$$K_d = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}] .$$

Значения констант диссоциации некоторых слабых электролитов приведены в табл. 3. приложения.

Константа диссоциации зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, а также от температуры, но не зависит от концентрации раствора.

Константа диссоциации указывает на прочность молекул в данном растворе. Чем меньше константа диссоциации, тем слабее диссоциирует электролит и тем, следовательно, прочнее его молекулы.

В случае электролита AX, диссоциирующего на ионы A^+ и X^- , константа и степень диссоциации связаны соотношением

$$K_d = \alpha^2 C_M / (1 - \alpha) = \alpha^2 / (1 - \alpha) V, \quad (22)$$

которое называют **законом разбавления Оствальда**. Здесь C_M — молярная концентрация электролита, а $V = 1/C_M$ — объем раствора.

Если $\alpha \ll 1$, то при приближенных вычислениях можно принять $1 - \alpha \approx 1$, тогда выражение (22) упрощается:

$$K_d \approx \alpha^2 C_M, \text{ откуда } \alpha \approx (K_d / C_M)^{1/2}. \quad (23)$$

Последнее соотношение показывает, что степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации слабого электролита.

Если в растворе электролита AX степень его диссоциации равна α , то концентрации ионов A^+ и X^- в растворе одинаковы и составляют:

$$[A^+] = [X^-] = \alpha C_M.$$

Подставив сюда значение α из соотношения (23), находим

$$[A^+] = [X^-] = C_M (K_d / C_M)^{1/2} = (K_d C_M)^{1/2}.$$

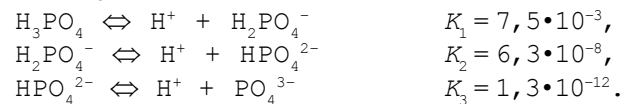
Для расчетов, связанных с диссоциацией кислот, часто удобно пользоваться не константой K_d , а так называемым **показателем константы диссоциации pK_d** , который определяется соотношением

$$pK_d = -\lg K_d. \quad (24)$$

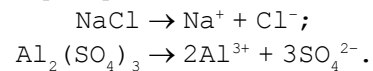
Очевидно, что с увеличением силы кислоты (с возрастанием K_d), значение pK_d уменьшается.

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов (ионов, одинаковых с одним из ионов, образующихся при диссоциации электролита) равновесие диссоциации нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул, так что степень диссоциации электролита уменьшается. Так, прибавление к раствору уксусной кислоты CH_3COOH ее соли (например, ацетата натрия CH_3COONa) приведет к повышению концентрации ацетат-ионов CH_3COO^- и, в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие диссоциации $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ сместится влево.

Слабые многоосновные кислоты, а также основания, содержащие несколько гидроксильных групп, диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последующей ступени всегда на несколько порядков ниже, чем по предыдущей. Например, диссоциация ортофосфорной кислоты протекает в три ступени, каждой из которых отвечает определенное значение ступенчатой константы диссоциации:



Сильные электролиты. Сильные электролиты в растворах диссоциированы практически полностью. Поэтому в уравнении диссоциации электролита стрелка указывает только на прямой процесс, например:



В растворах сильных электролитов из-за полной их диссоциации концентрация ионов велика. Поэтому силы межйонно-

го взаимодействия заметно проявляются даже при малой концентрации электролита. В результате ионы оказываются не вполне свободными в своем движении, и все свойства электролита, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало бы ожидать при полной диссоциации электролита на не взаимодействующие между собой ионы. В растворе сильного электролита каждый произвольно выбранный ион окружен преимущественно противоположно заряженными ионами. Ионы, взаимодействующие с выбранным центральным ионом, располагаются вокруг него в виде сферы, которая называется **ионной**

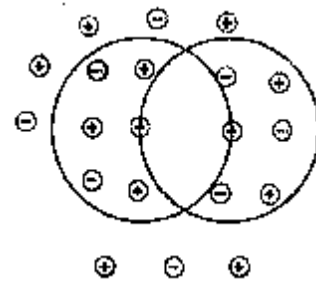


Рис. 5. Модель ионной атмосферы

атмосферой (понятие введено П. Дебаем и Э. Хюккелем). В состав ионной атмосферы входят катионы и анионы, однако преобладают ионы, противоположные по знаку заряда центральному иону (рис. 5). Все ионы в растворе равноправны, поэтому каждый из них является центральным ионом и одновременно входит в состав ионной атмосферы другого иона. Все основные па-

раметры раствора выражаются как функция суммарного взаимодействия входящих в его состав ионов с их ионными атмосферами. С увеличением концентрации раствора электролита плотность заряда ионной атмосферы растет, а ее средний радиус уменьшается, что повышает энергию взаимодействия центральных ионов с их ионными атмосферами.

Для описания состояния ионов в растворе пользуются, наряду с концентрацией ионов, их **активностью**, т.е. условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах. Активность иона a (моль/л) связана с его молярной концентрацией в растворе C_M соотношением:

$$a = \gamma C_M, \quad (25)$$

где γ – коэффициент активности иона (безразмерная величина), который формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе.

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 закономерность известна в теории растворов как **правило ионной силы**, согласно которому ионы одинаковой зарядности, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. **Ионной силой I** раствора называется полусумма произведений концентраций C_m всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда z :

$$I = 0,5(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i z_i^2. \quad (26)$$

Правило ионной силы позволяет рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в разбавленных растворах. Коэффициенты активности ионов уменьшаются с увеличением ионной силы раствора и заряда ионов (табл. 4. приложения).

Приближенно коэффициенты активности ионов в разбавленных растворах в зависимости от величины ионной силы раствора можно вычислять по формулам:

$$\text{для } I \leq 0,01 \quad \lg \gamma = -0,51 z^2 I^{1/2}; \quad (27)$$

$$\text{для } 0,01 \leq I \leq 0,1 \quad \lg \gamma = -(0,51 z^2 I^{1/2}) / (1 + 1,5 I^{1/2}); \quad (28)$$

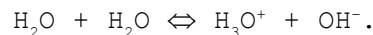
$$\text{для } 0,1 < I \quad \lg \gamma = -(0,51 z^2 I^{1/2}) / (1 + 1,5 I^{1/2}) + 0,2 z^2 I. \quad (29)$$

Коэффициенты активности сами по себе не раскрывают природы процессов, протекающих в реальных растворах. Они только позволяют, используя простейшие соотношения, быстро оценить их свойства.

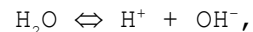
Таким образом, поведение растворов слабых электролитов описывается законом Оствальда, а разбавленных растворов сильных электролитов – моделью ионной атмосферы Дебая-Хюккеля.

Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Вода, будучи очень слабым электролитом, в незначительной степени распадается на ионы. Процесс диссоциации

воды, называемый *самоионизацией* или *автопротолизом*, можно записать в виде:



Обычно пользуются более простой записью этого процесса:



которому соответствует константа диссоциации

$$K_{\text{д}} = a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-) / a(\text{H}_2\text{O}).$$

Учитывая, что при комнатной температуре на ионы распадается лишь одна из примерно 10^8 молекул воды, величина активности ионов в уравнении может быть заменена концентрацией, а концентрацию нераспавшихся молекул воды можно считать равной общей концентрации молекул воды, т. е. $1000/18 = 55,5$ моль/л. Считая эту величину постоянной, выражение для константы диссоциации можно преобразовать следующим образом:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 55,5 K_{\text{д}} = K_{\text{в}},$$

где $K_{\text{в}}$ – *ионное произведение воды*, постоянная при данной температуре величина. В соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- в воде одинаковы, поэтому их можно определить, зная ионное произведение воды. При 298 К ионное произведение воды равно 10^{-14} . Отсюда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_{\text{в}}^{1/2} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Диссоциация воды – процесс эндотермический, поэтому константа $K_{\text{в}}$ сильно зависит от температуры. Зависимость ионного произведения воды и концентраций ионов H^+ и OH^- от температуры приведена ниже:

<i>T</i> , К	273	293	298	323	353	373
$K_{\text{в}} \cdot 10^{-14}$	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55,0
$([\text{H}^+] = [\text{OH}^-]) \cdot 10^{-14}$	0,34	0,78	1,05	2,44	5,02	7,4

При расчетах, связанных с растворами электролитов, используют не концентрации, а активности ионов:

$$a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-) = K_{\text{в}}.$$

Константа $K_{\text{в}}$ не зависит от активностей ионов H^+ и OH^- в растворе. Активности ионов H^+ и OH^- в водных растворах связаны между собой. Зная активность одного из них, можно определить активность другого.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- – носителями основных свойств. Поэтому раствор будет *нейтральным*, когда $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = K_{\text{в}}^{1/2}$, *кислым*, когда $a(\text{H}^+) > a(\text{OH}^-)$, и *щелочным*, когда $a(\text{H}^+) < a(\text{OH}^-)$.

Для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр – **водородный показатель**, или **pH** – *взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе*:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+). \quad (30)$$

Водородный показатель определяет характер реакции раствора. Так, при 298 К реакция нейтральна при $\text{pH} = 7$ ($a(\text{H}^+) = 10^{-7}$ моль/л). При $\text{pH} < 7$ ($a(\text{H}^+) < 10^{-7}$ моль/л) реакция раствора кислая, при $\text{pH} > 7$ ($a(\text{H}^+) > 10^{-7}$ моль/л) – щелочная.

По аналогии с pH введен показатель pOH:

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-). \quad (31)$$

Логарифмируя соотношение $a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-) = K_{\text{в}}$ и меняя знаки на обратные, получим:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{в}}. \quad (32)$$

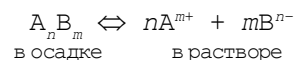
Таким образом, зная pOH, можно легко рассчитать pH, и наоборот, по известному значению pH легко определяется pOH.

Водородный показатель имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, так как ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Кроме того, эти ионы являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина pH может служить критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот сильнее будет та, у которой при одинаковой молярной концентрации активность ионов H^+ выше (pH ниже). Для оснований эта зависимость имеет обратный характер.

Равновесия в растворах электролитов. Химические реакции в растворах электролитов протекают, как правило, с высокими скоростями, и химическое равновесие большинства процессов устанавливается быстро. Основным фактором, влияющим на смещение равновесия в растворах электролитов, является изменение концентрации ионов. Обменные реакции в

растворах идут в сторону малорастворимых веществ или слабых электролитов.

Произведение растворимости. Подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. На практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находится осадок и насыщенный раствор электролита. Вследствие динамического характера равновесия скорость растворения осадка будет совпадать со скоростью обратного процесса кристаллизации. В насыщенном растворе сильного малорастворимого электролита $A_n B_m$ устанавливается равновесие между осадком (твердой фазой) электролита и ионами электролита в растворе:



Этот процесс является гетерогенным, т.е. протекает на поверхности осадка. Поэтому константа равновесия этого процесса определяется только произведением активностей ионов в растворе и не зависит от активности твердого компонента:

$$K_p = \text{ПР}(A_n B_m) = a^n (A^{m+}) a^m (B^{n-}).$$

Произведение активностей ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе при данной температуре, есть величина постоянная. Эту величину называют произведением растворимости электролита и обозначают ПР. Как константа равновесия, произведение растворимости зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от активностей ионов в растворе.

Если электролит очень мало растворим, то ионная сила его насыщенного раствора близка к нулю, а коэффициенты активности ионов мало отличаются от единицы. В подобных случаях произведение активностей ионов в выражении ПР можно заменить произведением их концентраций. Например, ионная сила насыщенного раствора $BaSO_4$ имеет порядок 10^{-5} , и произведение растворимости $BaSO_4$ может быть записано в форме:

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

При увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого

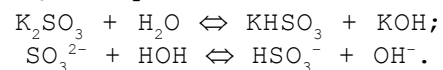
электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ионов электролита становится больше ПР. При этом равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка. Таким образом, *условием образования осадка является превышение произведения концентрации ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости*. При этом устанавливается новое равновесие, при котором произведение концентраций ионов электролита вновь становится равным ПР. Наоборот, *растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение концентраций его ионов меньше значения ПР*.

Исходя из значений ПР, можно вычислять растворимость малорастворимых электролитов в воде и растворах, содержащих другие электролиты. Значения ПР для некоторых электролитов приведены в табл. 5. приложения.

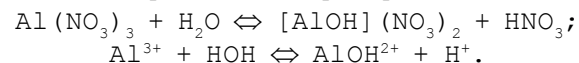
Гидролиз солей. *Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями*. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающее раствору кислотные или основные свойства. Процесс гидролиза соли во многом обратен процессу нейтрализации, т. е. процессу взаимодействия кислот с основаниями.

Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и основаниями, например, KCl .

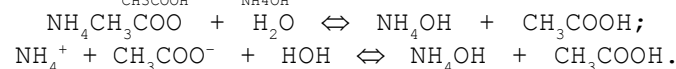
Если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, то в результате гидролиза в растворе образуются гидроксид-ионы и он приобретает щелочную реакцию. В подобных случаях гидролизу подвергается анион соли, например:



При гидролизе соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, гидролизу подвергается катион соли; при этом в растворе возрастает концентрация ионов водорода и он приобретает кислую реакцию, например:



При взаимодействии с водой соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, гидролизу подвергаются как катион, так и анион соли. В этом случае реакция раствора зависит от относительной силы кислоты и основания, образующих соль. Если $K_{\text{кисл}} \approx K_{\text{осн}}$, то катион и анион гидролизуются в равной степени и реакция раствора будет нейтральной. Если $K_{\text{кисл}} > K_{\text{осн}}$, то катион соли гидролизуеться в большей степени, чем анион, так что концентрация ионов H^+ в растворе будет больше концентрации гидроксид-ионов и реакция раствора будет слабокислой. Если $K_{\text{кисл}} < K_{\text{осн}}$, то гидролизу подвергается анион соли и реакция раствора будет слабощелочной. Например, при гидролизе ацетата аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ реакция раствора будет нейтральной, так как константы диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония, образовавших соль, одинаковы ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$):



Показателем глубины протекания гидролиза является **степень гидролиза h** – доля электролита, подвергшегося гидролизу (отношение концентрации гидролизированных молекул $C_{\text{гидр}}$ к исходной концентрации молекул электролита C):

$$h = C_{\text{гидр}} / C. \quad (33)$$

Степень гидролиза h связана с **константой гидролиза** (константой равновесия, соответствующей процессу гидролиза) $K_{\text{г}}$ уравнением, аналогичным закону разбавления Оствальда для диссоциации слабого электролита:

$$K_{\text{г}} = h^2 C_{\text{м}} / (1 - h). \quad (34)$$

В случае $h \ll 1$, когда гидролизованная часть соли очень мала, а концентрация продуктов гидролиза незначительна, это соотношение упрощается:

$$K_{\text{г}} = h^2 C_{\text{м}} \text{ или } h = (K_{\text{г}} / C_{\text{м}})^{1/2}. \quad (35)$$

Таким образом, степень гидролиза данной соли тем больше, чем меньше ее концентрация, т. е. при разбавлении раствора гидролизующейся соли степень ее гидролиза возрастает.

Величина константы гидролиза определяется из следующих соотношений:

а) соль образована слабой кислотой и сильным основанием

$$K_{\text{г}} = K_{\text{в}} / K_{\text{кисл}};$$

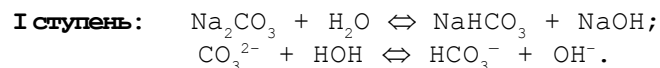
б) соль образована слабым основанием и сильной кислотой

$$K_{\Gamma} = K_{\text{Б}} / K_{\text{осн}};$$

в) соль образована слабой кислотой и слабым основанием

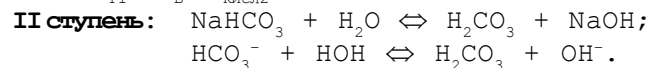
$$K_{\Gamma} = K_{\text{Б}} / (K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}).$$

Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами, протекает ступенчато, причем продуктами первых стадий гидролиза являются кислые соли. Число ступеней гидролиза определяется числом атомов водорода в молекуле кислоты. В отсутствие особых условий (нагревание, разбавление) гидролиз протекает преимущественно только по первой ступени. Например, при гидролизе карбоната натрия гидролиз может идти по двум ступеням.



Соответствующая константа гидролиза определяется значением константы диссоциации образующейся при гидролизе кислоты (HCO_3^-), т. е. второй константой диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 ($K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$):

$$K_{\Gamma 1} = K_{\text{Б}} / K_{\text{кисл}2} = 10^{-14} / (4,7 \cdot 10^{-11}) = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

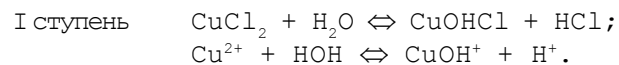


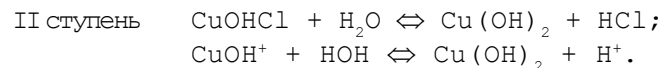
Константа гидролиза по второй ступени определяется значением первой константы диссоциации угольной кислоты ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$):

$$K_{\Gamma 2} = K_{\text{Б}} / K_{\text{кисл}1} = 10^{-14} / (4,5 \cdot 10^{-7}) = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

Как видно, $K_{\Gamma 2} \ll K_{\Gamma 1}$. Это связано с тем, что константа диссоциации кислоты по I-й ступени, как правило, значительно больше константы диссоциации по II-й ступени. Поэтому при приближенных расчетах во внимание принимают только гидролиз по I-й ступени.

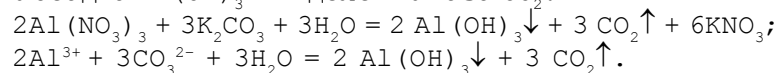
Также ступенчато протекает гидролиз солей, образованных слабыми основаниями многовалентных металлов. В таких случаях в результате гидролиза по I-й ступени образуется основная соль. Рассмотрим, например, гидролиз хлорида меди (II):



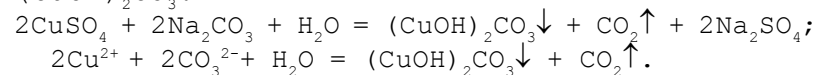


В подобных случаях K_{r1} значительно превышает K_{r2} , и если не связывать образующиеся ионы H^+ , то гидролиз по II-й ступени практически не протекает.

Если в раствор гидролизующейся соли ввести реактив, связывающий образующиеся при гидролизе ионы H^+ или OH^- , то в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие смещается в сторону усиления гидролиза; в результате гидролиз может протекать полностью – до образования конечных продуктов. При этом ионы H^+ (или OH^-) можно связывать в молекулы воды, вводя в раствор не только щелочь (кислоту), но и другую соль, гидролиз которой приводит к накоплению в растворе ионов OH^- (или H^+); ионы H^+ и OH^- будут нейтрализовать друг друга, что вызовет взаимное усиление гидролиза обеих солей и в результате – образование конечных продуктов гидролиза. Например, при смешении растворов K_2CO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, в которых соответственно имеется избыток ионов OH^- и H^+ , взаимное усиление гидролиза приводит к образованию осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделению газа CO_2 :



В осадок в подобных случаях выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза. Так, растворимость карбоната гидроксомеди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ меньше, чем гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Поэтому при сливании растворов CuSO_4 и Na_2CO_3 конечным продуктом гидролиза является именно $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$:



Равновесие гидролиза может быть смещено также изменением температуры. Поскольку обратный гидролизу процесс – реакция нейтрализации – протекает с выделением тепла, то реакция гидролиза представляет собой эндотермический процесс. Поэтому повышение температуры ведет к усилению гидролиза, а понижение – к его ослаблению.

Примеры решения задач

Задача 1. Степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в 0,2 н. растворе равна 0,03. Определить константу диссоциации кислоты и значение pK .

Решение. Для определения константы диссоциации воспользуемся соотношением (22). Поскольку муравьиная кислота является одноосновной, ее нормальная и молярная концентрации равны $C_M = C_H = 0,2$ моль/л. Следовательно

$$K_d = \alpha^2 C_M / (1 - \alpha) = 0,03^2 \cdot 0,2 / (1 - 0,03) = 1,8 \cdot 10^{-4};$$
$$\text{pK} = -\lg K = -\lg(1,8 \cdot 10^{-4}) = 3,7.$$

Задача 2. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ равна $1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,005 М растворе.

Решение. Поскольку константа диссоциации масляной кислоты достаточно мала, для расчета можно воспользоваться приближенным выражением закона разбавления (23):

$$\alpha \approx (K_d / C_M)^{1/2} = (1,5 \cdot 10^{-5} / 0,005)^{1/2} = 0,055.$$

Задача 3. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода в 0,1 М растворе муравьиной кислоты HCOOH ($K = 1,8 \cdot 10^{-4}$), если к 1 л этого раствора добавить 0,05 моль соли HCOONa ? Считать, что соль полностью диссоциирована.

Решение. 1. Определим исходную концентрацию ионов водорода в растворе (до добавления соли). В результате диссоциации кислоты образуется одинаковое количество ионов H^+ и HCOO^- : $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$. Этому процессу соответствует константа диссоциации $K = [\text{H}^+][\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]$. Концентрация недиссоциированных молекул кислоты $[\text{HCOOH}]$ в растворе равна $(C_0 - \alpha C_0) = C_0(1 - \alpha) \approx C_0 = 0,1$. Тогда $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = (K[\text{HCOOH}])^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1)^{1/2} = 0,0042 = 4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2. После добавления соли концентрация ионов водорода уменьшается, так как увеличение количества одноименных ионов соли HCOO^- подавляет диссоциацию кислоты (по принципу Ле-Шателье). Примем, что после добавления соли концентрация ионов водорода стала равна x . Концентрация ионов HCOO^- в растворе увеличится за счет ионов соли и станет равна $(x + 0,05)$. Подставив значения концентраций в выражение для константы диссоциации муравьиной кислоты, получим:

$$K = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{HCOOH}] = x(x + 0,05) / 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Преобразуя выражение, получаем:

$$(x^2 + 0,05x) / 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-4},$$

где значением x^2 можно пренебречь как бесконечно малой величиной. Тогда

$$0,5x = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ и соответственно } x = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

3. Сравнивая исходную концентрацию ионов водорода с найденной, находим, что добавление соли вызвало уменьшение $[\text{H}^+]$ в $4,2 \cdot 10^{-3} / 3,6 \cdot 10^{-4} = 11,7$ раза.

Задача 4. Вычислить концентрации ионов H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} в 0,1 М растворе угольной кислоты H_2CO_3 . Константы ступенчатой диссоциации K_1 и K_2 равны соответственно $4,5 \cdot 10^{-7}$ и $4,7 \cdot 10^{-11}$.

Решение. Поскольку диссоциация кислоты протекает преимущественно по первой ступени, то концентрацией ионов H^+ , образующихся при диссоциации по второй ступени, можно пренебречь и считать, что $[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$. Тогда

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-] \approx (K_1 / C_M)^{1/2} = (4,5 \cdot 10^{-7} / 0,1)^{1/2} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Значение $[\text{CO}_3^{2-}]$ найдем из выражения для второй константы диссоциации:

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

Так как $[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$, то $K_2 \approx [\text{CO}_3^{2-}]$, т. е. $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Задача 5. При 0 °С осмотическое давление 0,1 н. раствора карбоната калия равно 272,6 кПа. Определить кажущуюся степень диссоциации.

Решение. Для вычисления кажущейся степени диссоциации воспользуемся соотношением (21). Число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула карбоната калия, $k = 3$ ($\text{K}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$). Изотонический коэффициент i определим из соотношений (20). Чтобы вычислить осмотическое давление без учета диссоциации $\pi_{\text{выч}} = C_M RT$, найдем молярную концентрацию соли в растворе. Эквивалент соли $\vartheta(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1/2$ моль. Следовательно, в 1 л раствора содержится $\nu = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ моль соли, т. е. $C_M = 0,05$ моль/л. Соответственно осмотическое давление $\pi_{\text{выч}} = C_M RT = 0,05 \cdot 8,31 \cdot 273 = 113,43$ кПа. Тогда изотонический коэффициент $i = \pi / \pi_{\text{выч}} =$

$= 272,6/113,43 = 2,4$; а кажущаяся степень диссоциации $\alpha = (i - 1) / (k - 1) = (2,4 - 1) / (3 - 1) = 0,7$.

Задача 6. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 моль/л CaCl_2 .

Решение. Ионная сила раствора равна:

$$I = 0,5 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = 0,5 (C(\text{Ca}^{2+}) \cdot 2^2 + C(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2 + C(\text{Cl}^-) \cdot 1^2) = 0,5 (0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,06.$$

Коэффициент активности иона Ca^{2+} найдем по формуле (28), так как $0,01 < I = 0,06 < 0,1$:

$$\begin{aligned} \lg \gamma(\text{Ca}^{2+}) &= -(0,51 z^2 I^{1/2}) / (1 + 1,5 I^{1/2}) = \\ &= -(0,51 \cdot 2^2 \cdot 0,06^{1/2}) / (1 + 1,5 \cdot 0,06^{1/2}) = -0,35; \\ \gamma(\text{Ca}^{2+}) &= 0,44. \end{aligned}$$

Аналогично находим коэффициент активности иона NO_3^- (и равный ему коэффициент активности иона Cl^-):

$$\lg \gamma(\text{NO}_3^-) = \lg \gamma(\text{Cl}^-) = -0,08; \gamma(\text{NO}_3^-) = \gamma(\text{Cl}^-) = 0,82.$$

Теперь, пользуясь соотношением (25), находим активность каждого иона:

$$a(\text{Ca}^{2+}) = \gamma C_m = 0,44 \cdot 0,02 = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$a(\text{NO}_3^-) = a(\text{Cl}^-) = 0,82 \cdot 0,02 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Задача 7. Вычислить pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

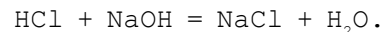
Решение. Поскольку уксусная кислота CH_3COOH является одноосновной, ее нормальная концентрация равна молярной $C_n = C_m = 0,01$ моль/л. Концентрация ионов H^+ в растворе составит: $[\text{H}^+] = \alpha C_m = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4}$. Отсюда $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 3,38$.

Задача 8. Вычислить pH раствора, в котором концентрация ионов OH^- (в моль/л) равна $9,3 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Определим значение $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 9,3 \cdot 10^{-9} = 8,03$. Отсюда $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 8,03 = 5,97$.

Задача 9. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 25 мл 0,5 М раствора HCl , 10 мл 0,5 М раствора NaOH и 15 мл воды. Коэффициенты активности принять равными единице.

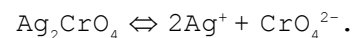
Решение. Поскольку коэффициенты активности ионов $\gamma = 1$, то активности ионов равны их концентрациям: $a_i = C_i$. В растворе протекает реакция



В зависимости от того, какое из реагирующих веществ взято в избытке (кислота или щелочь), реакция среды будет кислой или щелочной. Определим взятое для реакции количество вещества кислоты, $\nu(\text{HCl}) = C_M V_{\text{р-ра}} = 0,5 \cdot 0,025 = 0,0125$ моль. Количество вещества щелочи составит $\nu(\text{NaOH}) = C_M V_{\text{р-ра}} = 0,5 \cdot 0,01 = 0,005$ моль. В соответствии с уравнением химической реакции кислота и щелочь реагируют друг с другом в соотношении 1:1. Следовательно, после реакции в избытке останется кислота в количестве $\nu(\text{HCl}) = 0,0125 - 0,005 = 0,0075$ моль. Определим молярную концентрацию кислоты в растворе после реакции (общий объем раствора $V = V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH}) + V(\text{H}_2\text{O}) = 0,025 + 0,01 + 0,015 = 0,05$ л): $C_M(\text{HCl}) = \nu/V = 0,0075/0,05 = 0,15$ моль/л. Считая, что кислота полностью диссоциирует на ионы, определяем концентрацию ионов H^+ : $[\text{H}^+] = C_M = 0,15$ моль/л. Отсюда $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,15 = 0,82$.

Задача 10. В 500 мл воды при 18 °С растворяется 0,0166 г Ag_2CrO_4 . Чему равно произведение растворимости этой соли?

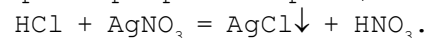
Решение. Диссоциация соли в растворе описывается уравнением:



Следовательно, произведение растворимости этой соли будет определяться выражением $\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$. Количество вещества растворенной соли в растворе составит: $\nu(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = m/M = 0,0166/332 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль (молярная масса соли $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 332$ г/моль). Тогда молярная концентрация растворенной соли $C_M = \nu/V = 5 \cdot 10^{-5}/0,5 = 10^{-4}$ моль/л. Поскольку из одного моля соли при диссоциации образуется два моля ионов Ag^+ и один моль ионов CrO_4^{2-} , концентрации этих ионов составят соответственно $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ и $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-4}$ моль/л. Отсюда $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-12}$.

Задача 11. К 50 мл 0,001 н. раствора HCl добавили 450 мл 0,0001 н. раствора AgNO_3 . Выпадет ли осадок хлорида серебра?

Решение. 1. В растворе протекает реакция



Для решения задачи следует определить, превышает ли произведение концентраций образующихся ионов Ag^+ и Cl^-

соли AgCl значение ее ПР. Молярные концентрации реагирующих растворов составляют: $C_M(\text{HCl}) = C_H = 0,001$ и $C_M(\text{AgNO}_3) = C_H = 0,0001$ моль/л. Соответственно количества вещества HCl и AgNO₃ в них равны: $v(\text{HCl}) = C_M V_{\text{р-ра}} = 0,001 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-5}$ и $v(\text{AgNO}_3) = 0,0001 \cdot 0,450 = 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль. После смешивания общий объем раствора стал равен $V_{\text{р-ра}} = 0,05 + 0,45 = 0,5$ л, а концентрации соляной кислоты и нитрата серебра составили: $C_M(\text{HCl}) = 5 \cdot 10^{-5} / 0,5 = 10^{-4}$ и $C_M(\text{AgNO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-5} / 0,5 = 9,0 \cdot 10^{-5}$. Считая, что реагирующие вещества полностью диссоциируют на ионы, определяем концентрацию ионов, образующих малорастворимую соль AgCl: $[\text{Ag}^+] = C_M(\text{AgNO}_3) = 9,0 \cdot 10^{-5}$; $[\text{Cl}^-] = C_M(\text{HCl}) = 10^{-4}$. Тогда произведение концентраций этих ионов составит: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 9,0 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4} = 9,0 \cdot 10^{-9}$, что превышает значение ПР (AgCl) = $1,8 \cdot 10^{-10}$. Следовательно, осадок выпадет.

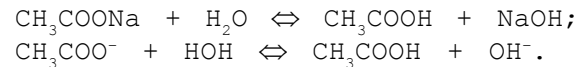
2. Для более точного расчета следует учитывать ионную силу раствора, а вместо концентраций ионов использовать их активности. Учитывая, что $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-4}$ и $[\text{NO}_3^-] = [\text{Ag}^+] = 9,0 \cdot 10^{-5}$, рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = 0,5 (C_1 z_1^2 + \dots + C_n z_n^2) = 0,5 (C(\text{Ag}^+) \cdot 1^2 + C(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2 + C(\text{Cl}^-) \cdot 1^2 + C(\text{H}^+) \cdot 1^2) = 0,5 (9,0 \cdot 10^{-5} + 9,0 \cdot 10^{-5} + 10^{-4} + 10^{-4}) = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Определяем коэффициенты активности ионов: $\lg \gamma(\text{Ag}^+) = \lg \gamma(\text{Cl}^-) = -0,5 I^{1/2} = -0,5 (2 \cdot 10^{-4})^{1/2} = -0,007$; $\gamma(\text{Ag}^+) = \gamma(\text{Cl}^-) = 0,98$. Отсюда активности ионов: $a(\text{Ag}^+) = 8,82 \cdot 10^{-5}$ и $a(\text{Cl}^-) = 9,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, произведение активностей $a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = 8,82 \cdot 10^{-5} \cdot 9,8 \cdot 10^{-5} = 8,6 \cdot 10^{-9}$, что превышает значение ПР (AgCl).

Задача 12. Определить степень гидролиза ацетата натрия CH₃COONa в 0,01 М растворе, а также pH раствора.

Решение. Соль образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой CH₃COOH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Уравнение, соответствующее гидролизу соли:



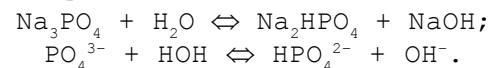
Степень гидролиза можно определить из соотношения $h = (K_d / C_M)^{1/2}$. Для этого сначала вычислим константу гидроли-

за $K_r = K_B / K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-10}$. Степень гидролиза будет равна $h = (5,56 \cdot 10^{-10} / 10^{-2})^{1/2} = 2,35 \cdot 10^{-4}$.

Для вычисления pH учтем, что в результате гидролиза каждого аниона CH_3COO^- образуется один гидроксид-ион. Всего гидролизу подверглось $C_M h = 0,01 \cdot 2,35 \cdot 10^{-4} = 2,35 \cdot 10^{-6}$ ионов CH_3COO^- , столько же образовалось ионов OH^- , т. е. $[\text{OH}^-] = 2,35 \cdot 10^{-6}$. Следовательно, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg[\text{OH}^-]) = 14 + \lg 2,35 \cdot 10^{-6} = 14 - 5,63 = 8,37$.

Задача 13. Определить pH 0,001 М раствора ортофосфата натрия.

Решение. В отсутствие особых условий (нагревание, разбавление) гидролиз протекает только по I-й ступени:



Константа гидролиза по этой ступени определяется константой диссоциации образовавшейся слабой кислоты HPO_4^{2-} , т. е. третьей константой диссоциации ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ($K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$):

$$K_{r1} = K_B / K_3 = 10^{-14} / 1,3 \cdot 10^{-12} = 7,69 \cdot 10^{-3}.$$

Тогда степень гидролиза $h = (K_{r1} / C_M)^{1/2} = (7,69 \cdot 10^{-3} / 10^{-3})^{1/2} = 2,77$. Концентрация образовавшихся гидроксид-ионов равна $[\text{OH}^-] = h C_M = 2,77 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,55 = 11,45$.

Задачи для самостоятельного решения

64. Найдите степень диссоциации хлорноватистой кислоты HOCl в 0,2 н. растворе.

65. Степень диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 по первой ступени в 0,1 н. растворе равна $2,11 \cdot 10^{-3}$. Вычислите K_1 .

66. В 0,1 н. растворе степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. При какой концентрации азотистой кислоты HNO_2 ее степень диссоциации будет такой же?

67. Сколько воды нужно прибавить к 300 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH , чтобы степень диссоциации кислоты удвоилась?

68. Вычислите степень диссоциации NH_4OH в 0,05 М и 0,5 М растворах при 298 К.

69. Вычислите $[H^+]$ в 0,02 М растворе сернистой кислоты H_2SO_3 . Диссоциацией кислоты по второй ступени пренебречь.
70. Вычислите $[H^+]$, $[HSe^-]$, $[Se^{2-}]$ в 0,05 М растворе H_2Se .
71. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 л 0,005 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH добавить 0,05 моля ацетата натрия CH_3COONa ?
72. Рассчитайте концентрацию ионов CH_3COO^- в растворе, 1 л которого содержит 1 моль CH_3COOH и 0,1 моль HCl , считая диссоциацию последнего полной.
73. Раствор, содержащий 2,1 г в 250 г воды, замерзает при $-0,519^\circ C$. Найдите для этого раствора изотонический коэффициент.
74. Раствор, содержащий 0,53 г карбоната натрия в 200 г воды, кристаллизуется при $-0,13^\circ C$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли.
75. В равных количествах воды растворено в одном случае 0,5 моль сахара, в другом – 0,2 моль $CaCl_2$. Температуры кристаллизации обоих растворов одинаковы. Определите кажущуюся степень диссоциации $CaCl_2$.
76. При $100^\circ C$ давление пара раствора, содержащего 0,05 моль сульфата натрия в 450 г воды, равно 100,8 кПа. Определите кажущуюся степень диссоциации Na_2SO_4 .
77. В 1 л 0,01 М раствора уксусной кислоты содержится $6,26 \cdot 10^{21}$ ее молекул и ионов. Определите степень диссоциации уксусной кислоты.
78. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в 0,1 н. растворе равна 0,80. Чему равно осмотическое давление этого раствора при $17^\circ C$?
79. Вычислите приближенное значение активности ионов K^+ и SO_4^{2-} в 0,01 М растворе K_2SO_4 .
80. Вычислите приближенное значение активности ионов Ba^{2+} и Cl^- в 0,002 н. растворе $BaCl_2$.
81. Найдите приближенное значение коэффициента активности иона H^+ в 0,0005 М растворе H_2SO_4 , содержащем, кроме того, 0,0005 моль/л HCl . Считать, что серная кислота полностью диссоциирует по обеим ступеням.

82. Рассчитать ионную силу и активности всех ионов в растворах следующего состава: 1) $0,002 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ M K}_2\text{SO}_4$; 2) $0,001 \text{ M Ba(OH)}_2 + 0,001 \text{ M BaCl}_2$.

83. Рассчитайте ионную силу и активность иона H^+ в растворах следующего состава: 1) $0,005 \text{ M HCl} + 0,001 \text{ M CaCl}_2$; 2) $0,005 \text{ M Sr(OH)}_2 + 0,01 \text{ M NaCl}$.

84. Вычислите ионную силу и активность ионов в $0,1\%$ -м (по массе) растворе BaCl_2 . Плотность раствора принять равной единице.

85. Найдите приближенные значения коэффициентов активности ионов Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ; $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ в растворе с ионной силой $0,0001$.

86. Вычислите pH $0,01 \text{ M}$ раствора LiOH и $0,1 \text{ M}$ раствора NH_4OH . Объяснить различие в значениях pH для этих растворов.

87. Вычислите pH $0,05 \text{ M}$ раствора HNO_3 и $0,05 \text{ M}$ раствора CH_3COOH . Объяснить различие в значениях.

88. Вычислите pH растворов слабых электролитов: а) $0,02 \text{ M NH}_4\text{OH}$; б) $0,1 \text{ M}$; в) $0,05 \text{ M HCOOH}$; г) $0,01 \text{ M CH}_3\text{COOH}$.

89. Определите pH раствора, 1 л которого содержит $0,1 \text{ г NaOH}$. Диссоциацию щелочи считать полной.

90. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в $0,2 \text{ н.}$ растворе равна $0,03$. Вычислите значения $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и рОН для этого раствора.

91. Вычислить pH $0,1 \text{ н.}$ раствора уксусной кислоты, содержащего $0,1 \text{ моль/л CH}_3\text{COONa}$. Коэффициенты активности ионов считать равными единице.

92. Как изменится pH, если вдвое разбавить водой: а) $0,2 \text{ M}$ раствор HCl ; б) $0,2 \text{ M}$ раствор CH_3COOH ; в) раствор, содержащий $0,1 \text{ моль/л CH}_3\text{COOH}$ и $0,1 \text{ моль/л CH}_3\text{COONa}$?

93. Как изменится pH $0,03 \text{ M}$ раствора шавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при разбавлении его в 10 раз?

94. Как изменится pH $0,001 \text{ M}$ раствора Ba(OH)_2 при добавлении в него $0,04 \text{ моль/л BaCl}_2$?

95. Чему равна растворимость соли Ag_2SO_4 в моль/л, если $\text{IP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 7,7 \cdot 10^{-5}$?

96. В каком объеме воды можно растворить 1 г соли BaCO_3 ?

- 97.** Вычислите растворимость карбоната кальция CaCO_3
а) в воде; б) в 0,005 М растворе CaCl_2 .
- 98.** Выпадет ли осадок при сливании 300 мл 0,001 М раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и 600 мл 0,0001 М раствора Na_2SO_4 ?
- 99.** Для растворения 1,16 г PbI_2 потребовалось 2 л воды. Найдите произведение растворимости соли.
- 100.** Исходя из произведения растворимости карбоната кальция, найдите массу CaCO_3 , содержащуюся в 100 мл его насыщенного раствора.
- 101.** Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02 М раствору AgNO_3 добавить равный объем 1 н. раствора H_2SO_4 ?
- 102.** К 50 мл 0,001 н. раствора HCl добавили 450 мл 0,0001 н. раствора AgNO_3 . Выпадет ли осадок хлорида серебра?
- 103.** Вычислите константу гидролиза фторида калия, определить степень гидролиза этой соли в 0,01 М растворе и pH раствора.
- 104.** Сравните степень гидролиза соли и pH среды в 0,1 М и в 0,001 М растворах цианида калия KCN .
- 105.** При 60 °С ионное произведение воды $K_w = 10^{-13}$. Считая, что константа диссоциации хлорноватистой кислоты не изменяется с температурой, определите pH 0,001 н. раствора KOC1 при 25 и 60 °С.
- 106.** pH 0,1 М раствора натриевой соли некоторой одноосновной органической кислоты равен 10. Вычислите константу диссоциации этой кислоты.
- 107.** Рассчитайте K_f соли K_2S по 1-й ступени, если известно, что 0,05 М раствор этой соли имеет pH = 12,68.
- 108.** Рассчитайте константы гидролиза соли K_3PO_4 по всем возможным ступеням. Объясните, почему величины K_f уменьшаются от первой ступени к последней.
- 109.** Рассчитайте концентрацию раствора AlCl_3 , pH которого равен 3,5, учитывая только первую ступень гидролиза.
- 110.** Рассчитайте степень гидролиза и pH 0,001 М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ответы к задачам

- 1.** 0,06 моль-экв/л. **2.** 0,02 моль/л. **3.** 0,49 г. **4.** 13,2 г; 0,1 моль-экв/л. **5.** 0,5 л. **6.** 8,18 %. **7.** 98,28 г. **8.** 948,4 г H_2O ; 135,6 г

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ г. **9.** 148,4 г. **10.** 8,57 %. **11.** 0,92 моль/л; 5,52 моль-экв/л; 0,017. **12.** 0,125 л; 0,25 моль-экв/л. **13.** 3,61 моль/л; 4,37 моль/кг; 0,073; 0,354 г/мл. **14.** 8,92 моль H_2O ; 1 моль NH_4Cl . **15.** 300 мл 5 М; 100 мл 1 М. **16.** 3:2. **17.** 0,023 моль-экв/л; $1,12 \cdot 10^{-3}$ г/мл. **18.** 0,2 моль/л и 4,6 г/л Na^+ ; 0,1 моль/л и 9,6 г/л SO_4^{2-} . **19.** 0,008 моль = 0,216 г Al^{3+} ; 0,012 моль = 1,152 г SO_4^{2-} . **20.** 11,5 %. **21.** 273,84 г Na_2SO_4 ; 1437,66 мл H_2O ; 1,29 моль/л. **22.** Нет. **23.** 48,5 г. **24.** 200 г; 9,35 моль/кг. **25.** 10,8 г. **29.** 8,55 мл. **30.** 33 %. **31.** 760 кПа. **32.** 483 кПа. **33.** а) 202,6 кПа; б) 20,26 кПа. **34.** на 9,06 %. **35.** 2510 г. **36.** 34,8 % O_2 ; 65,2 % N_2 . **37.** 90,2 % N_2O ; 9,8 % NO . **39.** на 8,9 К. **40.** -42,2 кДж/моль. **41.** -75,6 кДж/моль. **42.** 15,18 кДж/моль. **43.** -77,7 кДж/моль. **44.** на 14,8 градуса. **45.** на 32,8 градуса. **46.** 98 кПа. **47.** на 54 Па; 968 кПа. **48.** на 0,26 градуса. **49.** -27 °С. **50.** а) 18,4 г; б) 65,8 г. **51.** Камфара. **52.** 2:1,5. **53.** -10 °С. **54.** 32 г/моль. **55.** 145 г/моль. **56.** из 8. **57.** $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$. **58.** 2 моль/кг; 40,6 %; -3,72 °С. **59.** 311 кПа. **60.** 156,06 кПа. **61.** 49500 г/моль. **62.** 426 кПа. **63.** 2,3 г. **64.** 0,0005. **65.** $4,5 \cdot 10^{-7}$. **66.** 2,3 моль/л. **67.** 900 мл. **68.** $1,9 \cdot 10^{-2}$; $6 \cdot 10^{-3}$. **69.** 0,014 моль/л. **70.** $[\text{H}^+] = [\text{HSe}^-] = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Se}^{2-}] = 10^{-11}$ моль/л. **71.** в 167 раз. **72.** $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. **73.** 1,86. **74.** 0,9. **75.** 0,75. **76.** 0,75. **77.** 0,04. **78.** 434 кПа. **79.** 0,0164 и 0,0045 моль/л. **80.** $7,8 \cdot 10^{-4}$ и $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. **81.** 0,95. **82.** 1) $I = 0,009$; $a(\text{H}^+) = 0,0037$; $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0018$; $a(\text{K}^+) = 0,00185$; 2) $I = 0,006$; $a(\text{OH}^-) = 0,0019$; $a(\text{Ba}^{2+}) = 0,0013$; $a(\text{Cl}^-) = 0,0019$. **83.** 1) 0,016; 0,0046; 2) 0,025; $1,2 \cdot 10^{-12}$. **84.** $I = 0,0144$; $a(\text{Ba}^{2+}) = 2,8 \cdot 10^{-3}$; $a(\text{Cl}^-) = 8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. **85.** $\gamma(\text{Cl}^-) = 0,99$; $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,95$; $\gamma(\text{PO}_4^{3-}) = 0,90$; $\gamma([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,83$. **86.** 11,96; 10,63. **87.** 1,36; 3,03. **88.** а) 10,78; б) 5,05; в) 2,52; г) 3,38. **89.** 11,40. **90.** $[\text{H}^+] = 6,0 \cdot 10^{-3}$; $[\text{OH}^-] = 1,7 \cdot 10^{-12}$; $\text{pOH} = 11,78$. **91.** 4,75. **92.** а) Увеличится на 0,3; б) увеличится на 0,15; в) не изменится. **93.** Увеличится с 1,67 до 2,55. **94.** уменьшится с 11,28 до 1,2. **95.** $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. **96.** 56 л. **97.** а) $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) $9,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л. **98.** Не выпадет. **99.** $8 \cdot 10^{-9}$. **100.** $7,1 \cdot 10^{-4}$. **101.** Да. **102.** Да. **103.** $K_{\text{r}} = 1,5 \cdot 10^{-11}$; $h = 3,9 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 7,59$. **104.** в 0,1 М растворе: $h = 1,12 \cdot 10^{-2}$; $\text{pH} = 11,05$; в 0,001 М растворе: $h = 0,107$; $\text{pH} = 10,3$. **105.** 9,15 (25 °С) и 9,65 (60 °С). **106.** 10^{-7} . **107.** 1. **108.** $K_{\text{r}1} = 7,7 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{r}2} = 1,6 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{r}3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$. **109.** 0,0114. **110.** 0,06; 3,92.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

Эбуллиоскопические и криоскопические постоянные некоторых растворителей

Постоянные растворителей, кг·К·моль ⁻¹	Растворитель				
	Вода	Этанол	Бензол	Тетрахлорид углерода	Диэтиловый эфир
K_a	0,52	1,22	2,53	5,02	2,02
K_k	1,86	1,99	5,12	29,8	1,73

Таблица П.2

Сильные и слабые электролиты*

Сильные	Слабые
1. Все растворимые соли, кроме CdI_2 ; $HgCl_2$; $Hg(CN)_2$; $Fe(CNS)_3$	1. Все труднорастворимые соли
2. Неорганические кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_3$, $HClO_4$, H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$	2. Неорганические кислоты: H_2S , HCN , HF , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , $HClO$, $HClO_2$, H_2ZnO_2 , H_2CO_3 , $HCrO_2$, H_2SiO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_3 , H_3AsO_4 , H_3SbO_3
3. Щелочи: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $FrOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Ra(OH)_2$	3. Все нерастворимые гидроксиды, а также NH_4OH , H_2O 4. Все органические кислоты: $HCOOH$, CH_3COOH и др.

* Следует помнить, что такое деление на сильные и слабые электролиты условно, так как степень диссоциации слабых электролитов зависит от концентрации раствора и возрастает с разбавлением раствора.

Таблица П.3

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах (при 298 К)

Электролит	K_a
Азотистая кислота HNO_2	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Алюминиевая кислота $HAIO_2$	$K_1 = 6 \cdot 10^{-13}$
Борная кислота H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
Бромноватистая кислота $HOBr$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Кремниевая кислота H_2SiO_3	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
Муравьиная кислота $HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Селеноводородная кислота H_2Se	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$

Окончание табл. П.3

Электролит	K_d
Сернистая кислота H_2SO_3	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота H_2S	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$
Теллуристая кислота H_2TeO_3	$K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$
Теллуриводородная кислота H_2Te	$K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$
Угольная кислота H_2CO_3	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая кислота $HOCl$	$5 \cdot 10^{-8}$
Фосфорная кислота H_3PO_4	$K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
Фтороводородная кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота HCN	$7,9 \cdot 10^{-2}$
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
Аммония гидроксид NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Вода H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Алюминия гидроксид $Al(OH)_3$	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
Железа (II) гидроксид $Fe(OH)_2$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
Железа (III) гидроксид $Fe(OH)_3$	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$
Меди (II) гидроксид $Cu(OH)_2$	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
Никеля гидроксид $Ni(OH)_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
Серебра гидроксид $AgOH$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Свинца гидроксид $Pb(OH)_2$	$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$
Хрома гидроксид $Cr(OH)_3$	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
Цинка гидроксид $Zn(OH)_2$	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
Кадмия гидроксид $Cd(OH)_2$ * Марганца гидроксид $Mn(OH)_2$ *	$K_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$

* K_d определены при 303 К.

Таблица П. 4

Коэффициенты активности ионов в водных растворах (при 298 К)

Ионная сила раствора I	Заряд иона Z		
	± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73
0,002	0,97	0,74	0,66
0,005	0,95	0,66	0,55
0,01	0,92	0,60	0,47
0,02	0,90	0,53	0,37
0,05	0,84	0,50	0,21
0,07	0,83	0,36	0,25
0,1	0,81	0,30	0,21
0,2	0,80	0,41	0,14
0,3	0,81	0,42	0,14
0,4	0,82	0,45	0,17
0,5	0,84	0,50	0,21

Таблица П. 5

Произведения растворимости некоторых малорастворимых электролитов при 298 К

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	FeS ₃ *	$1,0 \cdot 10^{-88}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	MnS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	NiS*	$1,1 \cdot 10^{-27}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PbCl ₂	$2,12 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	HgS*	$4,0 \cdot 10^{-58}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	AgOH	$1,93 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Al(OH) ₃	$5,1 \cdot 10^{-33}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Cu(OH) ₂ *	$5,0 \cdot 10^{-19}$	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-17}$
Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-25}$

* ПР определены при 293 К.

Растворимость некоторых веществ в воде

	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Х	Х	Х	Н	Н	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Х	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М	Х
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Х	Х	Х	Х	Х	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Х	Х	Н	Х	Н	Н	Н	Н	Н	Х	Н	Н	Х	Х
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Х	Н	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Х	Х	Н	Х	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Х	Х
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Х	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Х	Х	Х	Х	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Х	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р – растворимые, М – малорастворимые, Н – нерастворимые, Х – разлагаются водой или не существуют

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1983. 704 с.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-Пресс, 1997. 240 с.
3. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2002. 558 с.
4. Задачи и упражнения по общей химии / Под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 2003. 255 с.
5. Зайцев О.С. Общая химия. М.: Химия, 1990. 352 с.

Содержание

Введение	3
1. Общая характеристика растворов	3
2. Способы выражения состава растворов	5
Примеры решения задач	6
Задачи для самостоятельного решения	8
3. Растворимость	10
Примеры решения задач	14
Задачи для самостоятельного решения	15
4. Энергетические эффекты при образовании растворов	17
Примеры решения задач	19
Задачи для самостоятельного решения	20
5. Свойства разбавленных растворов	21
Примеры решения задач	26
Задачи для самостоятельного решения	27
6. Свойства растворов электролитов	29
Примеры решения задач	43
Задачи для самостоятельного решения	48
Ответы к задачам	51
Приложение	53
Литература	57

Учебное издание

Паули Ирина Анатольевна

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Методические указания к практическим занятиям по теме «Растворы» для студентов инженерно-технических специальностей, изучающих дисциплины «Химия», «Аналитическая химия», «Коллоидная химия», «Введение в теорию технологических процессов»

Редактор *Т.Н. Полякова*

Компьютерная верстка *Ю.В. Борцова*

Изд. лиц. ЛР № 021277 от 06.04.98

Подписано в печать 26.04.04

3,75 печ. л.

3,0 уч.-изд. л.

Тираж 300 экз.

Заказ № 1213

Издательство Сибирского государственного университета путей сообщения

630049 Новосибирск, ул. Д. Ковальчук, 191

Тел./факс. (383-2) 28-73-81. E-mail: press@stu.ru