

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

РАСЧЕТЫ С MATHCAD

Д. Г. Нарышкин, М. А. Осина, В. Ф. Очков



Д. Г. НАРЫШКИН,
М. А. ОСИНА,
В. Ф. ОЧКОВ

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ РАСЧЕТЫ С MATHCAD

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2018

ББК 24.57я73
Н 30

Нарышкин Д. Г., Осина М. А., Очков В. Ф.

Н 30 Равновесия в растворах электролитов. Расчеты с Mathcad: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 180 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2913-4

Учебное пособие состоит из двух частей. В первой части пособия рассмотрены основные типы ионных равновесий в водных растворах. Подробно разобраны алгоритмы количественных расчетов кислотно-основных и гетерогенных равновесий в растворах электролитов, в том числе с применением математического пакета Mathcad. Главы первой части включают теоретический материал, многочисленные примеры решения задач с объяснениями, контрольные задания, которые могут быть использованы студентами, изучающими курсы «Химия», «Физическая химия» при выполнении самостоятельных работ. Вторая часть пособия посвящена особенностям использования различных версий программы Mathcad применительно к решению отдельных задач, связанных с расчетами химического равновесия в растворах электролитов, в том числе прикладного характера.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС: «Химия», «Физика», «Химические технологии», «Технологии материалов», «Техника и технологии строительства» и другим направлениям, где предусмотрен курс физической химии. Книга также представляет интерес для аспирантов, изучающих химию и интересующихся возможностями использования компьютерной математики при рассмотрении фундаментальных и специальных вопросов химической науки.

ББК 24.57я73

Рецензенты:

В. Ю. КОНЮХОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева;

Б. М. ЛАРИН — доктор технических наук, профессор кафедры химии и химических технологий в энергетике Ивановского государственного энергетического университета.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2018
© Коллектив авторов, 2018
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современные компьютерные технологии и, в частности, средства компьютерной математики активно внедряются не только в исследовательскую практику, но и в систему химического образования, правда, в основном в зарубежной учебной литературе.

В русскоязычной учебной литературе по физической химии подход, в котором используются средства символьной математики в совокупности со средствами решения систем уравнений, представляемые математическим пакетом Mathcad, практически отсутствует.

Физическая химия базируется на достаточно сложном математическом и расчетном аппарате, и часто решение реальной задачи вызывает у студентов значительные трудности, поскольку, оказывается, не только в России «уровень математических знаний студентов по-прежнему вызывает серьезное беспокойство» [1]. Это приводит к тому, что приходится сознательно упрощать задачу в ущерб ее химическому содержанию.

В книге читатель не найдет традиционного описания законов, выводов уравнений — все это можно найти в «более солидных» изданиях. Отвечая на естественный вопрос — чем предлагаемое учебное пособие отличается от множества других, можно сказать: цель книги — показать эффективность применения математического пакета Mathcad при расчете равновесий в учебной и исследовательской практике. Помня высказывание Ньютона [2] о том, что «при изучении наук примеры полезнее правил», мы приводим в книге много примеров, иллюстрирующих возможности компьютерной математики при проведении физико-химических расчетов.

Поскольку метод исследования и алгоритм расчета должны быть в смысловом единстве с теоретическими представлениями о природе изучаемого объекта, исследование равновесного состава раствора, а следовательно, и расчет рН раствора, сводится:

- к выявлению всех возможных процессов, протекающих в растворе, определению из них независимых реакций, то есть построению химической модели системы;
- построению математической модели, то есть системы уравнений, в которую войдут математические соотношения, описывающие все равновесия химиче-

ской модели системы, охарактеризованные соответствующими константами равновесия, а также уравнения материального баланса и условие электронейтральности. Естественно, число уравнений в системе должно равняться числу неизвестных в ней.

Естественно также, что расчетный аппарат должен соответствовать выбранному алгоритму расчета. В первых трех главах книги использовался математический пакет Mathcad версий 11–15, ядро которых можно считать вполне оптимизированным для эффективного решения многих вычислительных задач. Существенно, что математические соотношения, в частности, уравнения и системы уравнений, в среде Mathcad записывают в общепринятой форме.

Математический пакет Mathcad получил мировое признание: область его использования — многие отрасли естествознания. С конца 1990-х годов системы Mathcad активно внедряются в учебные дисциплины ведущих университетов США и Европы. В частности, параллельно с преподаванием физической химии в этих заведениях идет преподавание основ работы в системе Mathcad, а выполнение расчетных задач по предмету предусматривает использование среды Mathcad. Отметим, что и преподавание основ работы в системе Mathcad, и выполнение расчетных задач по курсу «Химия», предусматривающее использование Mathcad, практикуются и в учебном процессе НИУ МЭИ.

Средства компьютерной математики позволяют сделать акцент на сущностном подходе к решению реальных задач, позволяют избавиться от рутинных и громоздких расчетов, сосредоточив внимание на содержательном анализе задачи.

Многие пользователи не спешат по ряду причин переходить на новую версию Mathcad — Mathcad Prime, но рано или поздно это придется, по-видимому, сделать, так как пакет Mathcad 15, скорее всего, не будет работать в будущих новых версиях Windows, а владелец Mathcad — корпорация PTC (www.ptc.com) перестанет поддерживать старую версию. Поэтому в четвертой главе книги на примерах решения прикладных задач химического равновесия описаны особенности двух версий Mathcad — традиционного Mathcad 11–15, который использовался в решениях предыдущих глав, и нового — Mathcad Prime, который, с одной стороны, не имеет некоторых инструментов Mathcad 15, но, с другой, обладает некоторыми преимуществами. В этой главе книги будут рассмотрены решения задач в обеих версиях пакета, что, как мы надеемся, поможет читателям, работающим с традиционным старым пакетом, перейти на использование нового пакета, оценив его преимущества.

В тексте пособия и в Mathcad-документах можно встретить некоторые различия, хотя авторы стремились свести их к минимуму. Это связано с тем, что правила публикации формул в отечественной учебной и научной литературе требуют, чтобы латинские буквы в переменных были прописаны курсивом, а буквы кириллицы и греческого алфавита — прямым шрифтом. Однако в математических пакетах, в частности, в Mathcad допустимо менять шрифт у отдельных переменных, но нельзя саму функцию прописывать курсивом, а переменную или нижний индекс — прямым, и наоборот. Кроме того, в тексте и в Mathcad-документах имеются различные обозначения одного и того же иона. Авторы, конечно, понимают, что при написании символа иона следует использовать обозначение S^{2-} , а не S^{-2} , но орфография Mathcad допускает только последний вариант.

Цель, которая стояла перед авторами — научить студента осмысленно использовать современные средства компьютерной математики для решения конкретных химических задач учебного и исследовательского характера. Несмотря на то, что химия в целом остается экспериментальной наукой, решение большого круга вопросов химии невозможно без обращения к математике и ее методам и прикладным разделам (численные методы, математическое моделирование, методы оптимизации и др.). Авторы надеются, что книга будет полезна студентам различных направлений, учебный план подготовки которых предусматривает изучение химических дисциплин и способствует формированию у них своего отношения к роли математики в химии.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов всех специальностей и направлений, изучающих курсы «Химия» и «Физическая химия». Оно является существенным и неотъемлемым дополнением хорошего учебника, ибо базовые данные представляют ценность только в том случае, когда их можно использовать в практических приложениях.

Введение, главы 1–3 написаны к. х. н. Д. Г. Нарышкиным и к. х. н. М. А. Осиной, главы 4, 5 и приложение — д. т. н. В. Ф. Очковым.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

В приведенном ниже списке указаны часто встречающиеся в данном пособии обозначения физико-химических величин:

C — концентрация частиц, моль·л⁻¹

C_0 — начальная концентрация частиц, моль·л⁻¹

\bar{C} — относительная концентрация, безразмерная величина

C_m — моляльная концентрация, моль·кг⁻¹ H₂O

$[C]$ — равновесная концентрация частиц

c — теплоемкость, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹

α — степень диссоциации (доли, %)

a — активность вещества или ионов

γ — коэффициент активности

γ_{\pm} — коэффициент активности катионов и анионов

с одинаковым зарядом

I — ионная сила раствора

β — степень гидролиза (доли, %)

K_a — термодинамическая константа

K_d — константа диссоциации

K_{ad} — термодинамическая константа диссоциации

K_h — константа гидролиза

K_{ah} — термодинамическая константа гидролиза

K_w — ионное произведение воды

P — растворимость, моль · л⁻¹, г · л⁻¹

ПР — произведение растворимости

$\Delta_r H^0$ — стандартный тепловой эффект реакции, кДж

$\Delta_f H^0$ — стандартная теплота образования, кДж · моль⁻¹

$\Delta_r G^0$ — стандартная энергия Гиббса реакции, кДж

$\Delta_f G^0$ — стандартная энергия Гиббса образования, кДж·моль⁻¹

$\Delta_r S^0$ — стандартная энтропия реакции, Дж · К⁻¹

S^0 — стандартная энтропия, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹

R — универсальная газовая постоянная, Дж · К⁻¹ · моль⁻¹

t — температура по шкале Цельсия, °С

T — температура по шкале Кельвина, К

V — объем, л, мл

z — заряд частицы

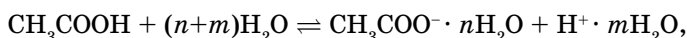
ν — количество вещества, моль

ВВЕДЕНИЕ

Растворы электролитов — сложные физико-химические системы, свойства которых зависят от характера физических и химических взаимодействий между образующими их частицами — молекулами и ионами [3]. Процессы образования растворов и химические реакции, проходящие в растворах, в большинстве случаев обратимы и подчиняются законам химического равновесия. К основным типам равновесий в растворах относят: кислотно-основные равновесия, гетерогенные равновесия осадок — раствор, равновесия в растворах комплексных соединений и окислительно-восстановительные равновесия.

Кислотно-основные равновесия в растворах обычно рассматриваются в рамках двух альтернативных теорий — ионной теории, предложенной Сванте Аррениусом (1887 г., Швеция), и протонной теории, представленной одновременно и независимо друг от друга Йохансенем Бренстедом (Дания) и Томасом Лоури (Англия) в 1923 г.

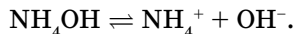
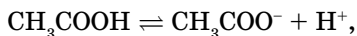
С позиций ионной теории равновесия в растворах электролитов устанавливаются при электролитической диссоциации веществ. Процесс диссоциации (распада на ионы) обусловлен взаимодействием молекул растворяющегося вещества и образующихся ионов с молекулами растворителя. Согласно Аррениусу, при диссоциации кислот в водном растворе в качестве катионов образуются только гидратированные ионы водорода H^+ :



при диссоциации основания в качестве анионов — только ионы гидроксила OH^- :



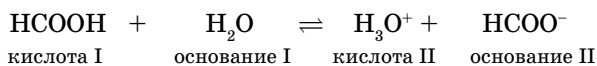
В литературе, как правило, используют упрощенную запись уравнений диссоциации:



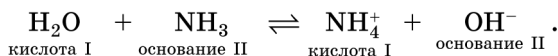
При этом подразумевают, что образующиеся ионы гидратированы.

Как и любая другая концепция, теория Аррениуса имеет ряд ограничений. Например, с помощью ионной теории невозможно объяснить, почему при растворении некоторых солей в воде среда становится кислой или щелочной.

Теория Бренстеда — Лоури дает более общие представления о кислотах и основаниях. Согласно данной теории кислоты — вещества или ионы, способные отдавать ион водорода H^+ (протон), а основания — вещества или ионы, способные принимать протон:

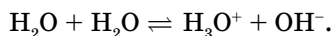
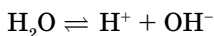


или



То есть в соответствии с протолитической концепцией любое кислотно-основное равновесие сопровождается переносом протона.

Вода, которая способна быть и донором, и акцептором протонов, ведет себя в кислотно-основных равновесиях как амфотерный электролит (амфолит). Ее самоионизация (по Аррениусу) или автопротолиз (по Бренстеду — Льюису) проходят согласно уравнениям:



Обе теории до настоящего времени широко используются для объяснения свойств растворов. В дополнение теории Аррениуса в основу представлений о диссоциации электролитов введено понятие степени диссоциации α .

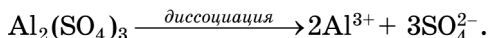
Степенью диссоциации α называется отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита. Ее выражают или в долевом исчислении, или в процентах. Например, если из 1000 молекул 50 распалось на ионы, то $\alpha = 0,05$, или 5%.

В зависимости от величины α различают «сильные» (неассоциированные) электролиты ($\alpha \approx 1$) и «слабые» (ассоциированные) электролиты ($\alpha < 1$).

К «сильным» электролитам относят:

- бескислородные кислоты: HCl , HBr и HI (кроме HF), роданистоводородную (тиоциановую) HSCN и т. п.;
- кислородсодержащие кислоты: азотную HNO_3 , хлорную HClO_4 , хлорноватую HClO_3 , H_2SO_4 , тиосерную $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.;
- основания: щелочных, щелочноземельных металлов и лантаноидов, например, LiOH , NaOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Ce(OH)_3 , Gd(OH)_3 и т. п.;
- почти все средние соли.

Сильные электролиты распадаются на ионы практически полностью, и их диссоциация протекает необратимо:

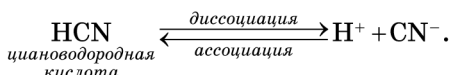


К «слабым» электролитам в водных растворах относят:

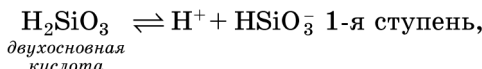
- кислоты: угольную H_2CO_3 , сернистую H_2SO_3 , сероводородную H_2S , ортофосфорную H_3PO_4 , фтористоводородную HF , азотистую HNO_2 , хлорноватистую HClO , все карбоновые кислоты, например, муравьиную HCOOH , уксусную CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и пр.;
- основания: *p*- и *d*-металлов, такие как $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а также гидроксиды бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$, магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и аммония NH_4OH ;
- некоторые соли: CdCl_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Кроме того, слабым электролитом является вода.

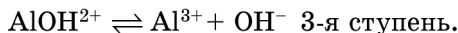
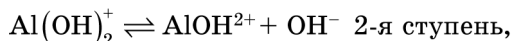
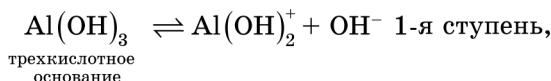
Слабые электролиты лишь частично распадаются на ионы, их диссоциация протекает обратимо:



Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Так, диссоциация кремниевой кислоты проходит в две ступени:

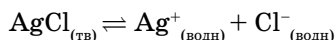


а диссоциация гидроксида железа (III) — в три ступени:



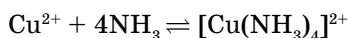
Деление электролитов на «сильные» и «слабые» носит *условный характер*, так как степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора.

Равновесия осаждение — растворение. В насыщенном растворе малорастворимой соли, например AgCl , находящемся в соприкосновении с осадком, непрерывно протекают два противоположно направленных процесса. Под действием полярных молекул воды с поверхности соли отрываются и переходят в раствор гидратированные ионы Ag^+ и Cl^- . Сталкиваясь при движении с поверхностью соли, ионы освобождаются от гидратных оболочек и занимают вакантные места на поверхности кристаллической решетки. Между осадком и ионами в насыщенном растворе устанавливается динамическое равновесие:

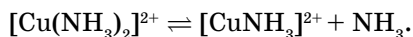
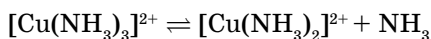
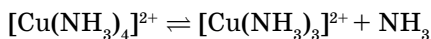


Равновесия такого типа могут существовать до тех пор, пока в системе присутствуют обе фазы — твердая (осадок) и жидкая (насыщенный раствор).

Равновесия в растворах комплексных соединений. Такие равновесия устанавливаются при обратимом разрушении и образовании комплексных частиц. Например, при смешении сульфата меди с концентрированным раствором аммиака возникает ярко-синее окрашивание вследствие образования комплексного катиона:



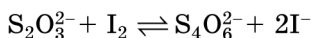
Экспериментально доказано [4], что кроме ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе в меньших количествах присутствуют и другие виды частиц. Они образуются при ступенчатой диссоциации комплекса:



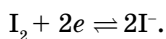
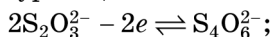
Окислительно-восстановительные равновесия. Обратимая окислительно-восстановительная реакция превращения окисленной формы элемента в восстановленную может быть представлена в виде:



где Ox — окислитель: частица (атом, молекула или ион), которая присоединяет электроны и восстанавливается, Red — восстановитель: частица, которая отдает электроны и окисляется. Окислитель и восстановитель образуют окислительно-восстановительную пару (редокси-пару). Превращение (1) называют окислительно-восстановительным переходом (редокси-переходом), или полуреакцией. Любую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций. Например, реакция



является суммой двух полуреакций



В каждой полуреакции принимает участие окислительно-восстановительная пара, включающая окисленную и восстановленную формы одного и того же элемента.

Константа равновесия. Закон действия масс. Термодинамическим условием химического равновесия является равенство изменения энергии Гиббса процесса ($\Delta_r G$) нулю. Для гомогенной обратимой реакции, протекающей в растворе



энергия Гиббса реакции связана с ее стандартным значением $\Delta_r G^0$ и для $T = \text{const}$ при отсутствии взаимодействий между частицами в системе может быть рассчитана по уравнению изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{C_D^d \cdot C_L^l}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (3)$$

где C_A, C_B, C_D, C_L — относительные концентрации \bar{C} частиц растворенного вещества (молекул, ионов) — безразмерные величины, равные отношению: $\frac{C, \text{моль/л}}{1 \text{ моль/л}}$, a, b, d, l — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для системы, находящейся в равновесии $\Delta_r G_T = 0$, тогда

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \frac{[D]^d \cdot [L]^l}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (4)$$

где $[A], [B], [L], [D]$ — относительные равновесные концентрации веществ.

Выражение, стоящее под логарифмом, называют *константой равновесия* K

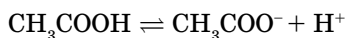
$$K = \frac{[D]^d \cdot [L]^l}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (5)$$

и оно является математическим выражением закона действующих масс (Като Гульдберг, Петер Вааге, Норвегия, 1867 г.): *отношение произведения относительных равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных относительных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре.*

Действующими массами в то время называли концентрации, отсюда — название закона.

Интересно отметить, что математик Гульдберг и химик Вааге (идеальный дуэт, не правда ли?) опубликовали свою работу на норвежском языке, и она оставалась незамеченной научным обществом до тех пор, пока через несколько лет ее не перевели на немецкий язык [5].

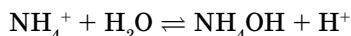
Применительно к конкретному равновесию константа имеет специальное название. Например, равновесие, которое устанавливается в растворе уксусной кислоты в результате ее диссоциации



характеризует константа диссоциации K_d :

$$K_{d, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

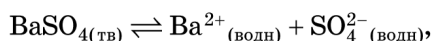
Константа гидролитического равновесия иона аммония



называется константой гидролиза K_h :

$$K_{h, \text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

Гетерогенное равновесие в системе — осадок малорастворимого электролита, например, BaSO_4 и его ионы в насыщенном растворе:



характеризуют константой, которая называется произведением растворимости ПР:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}].$$

Позже, в экспериментах Ф. Кольрауша и Г. Льюиса было установлено, что константы диссоциации K_d слабых кислот, определенные на основании уравнения (5), не остаются постоянными, а меняются при изменении концентрации электролита. Еще в большей степени это уравнение оказалось непригодным для описания растворов сильных электролитов.

Причина заключалась в том, что закон действующих масс в той форме, в которой он использовался, справедлив для описания количественных соотношений лишь в идеальных растворах (системах). Такие растворы (системы) характеризуются статистически беспорядочным распределением частиц и отсутствием взаимодействия между ними.

В реальных растворах силы межмолекулярных взаимодействий и электростатические силы приводят к ассоциации молекул и ионов, вследствие чего их кажущаяся концентрация (с точки зрения закона действующих масс) меньше стехиометрической.

Для сохранения простой формы уравнения (5) при описании реальных систем Г. Льюисом (1907 г.) было введено понятие активности (эффективной концентрации). Согласно Льюису, мерой реального поведения иона при любом установившемся равновесии является активность, а не его стехиометрическая концентрация.

Активность иона a_i (безразмерная величина) выражается в виде произведения концентрации иона C_i на его *коэффициент активности γ_i* :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i,$$

где C_i — относительная концентрация.

Коэффициент активности — безразмерная величина, которая учитывает все виды взаимодействий между ионами в растворе и служит мерой отклонения поведения частицы в реальном растворе по сравнению с идеальным раствором.

Согласно **закону ионной силы**, коэффициенты активности ионов в растворе не зависят от их химической природы, а определяются ионной силой I раствора.

Ионная сила раствора — характеристика раствора, учитывающая электростатическое взаимодействие всех ионов в растворе. Она равна полусумме произведений квадрата заряда каждого из присутствующих в растворе ионов на его концентрацию:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 \cdot C_i$$

Таким образом, при рассмотрении химических равновесий в реальных растворах вместо концентрации необходимо использовать активности.

Константа равновесия, выраженная через активности частиц, называется *термодинамической*. Для реакции (2) термодинамическая константа имеет вид:

$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_L^l}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{D^d \cdot L^l \gamma_D^d \cdot \gamma_L^l}{A^a \cdot B^b \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K \frac{\gamma_D^d \cdot \gamma_L^l}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}, \quad (6)$$

где a_A, a_B, a_D, a_L — равновесные активности.

Термодинамическая константа может быть рассчитана по известным стандартным значениям энергии Гиббса образования ($\Delta_f G^0$) всех участников реакции. На основании следствия из закона Гесса [6] можно вычислить величину

$$\Delta_r G(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G(T)_{i \text{ продуктов}} - \sum_j \nu_j \Delta_f G(T)_{j \text{ исх. веществ}},$$

а затем и константу равновесия:

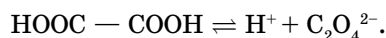
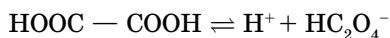
$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}}. \quad (7)$$

Термодинамическая константа химического равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Помимо закона действующих масс, для количественного описания равновесий в растворах электролитов используют законы сохранения массы (уравнение материального баланса) и сохранения заряда (принцип электронейтральности).

Уравнение материального баланса. В ходе химической реакции число атомов каждого элемента определяется исходной концентрацией веществ и остается неизменным. Это уравнение представляет собой математическое выражение закона сохранения массы, которое связывает значения массы исходных и конечных веществ.

Баланс по числу атомов элементов. Составим уравнение материального баланса щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$. В водном растворе кислоты часть молекул в ходе двухступенчатой диссоциации распадается на ионы:



После наступления равновесия в растворе присутствуют недиссоциированные молекулы $H_2C_2O_4$ и ионы $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$, H^+ .

Общая концентрация щавелевой кислоты равна сумме равновесных концентраций всех частиц (ионов, молекул), содержащих атомы С и О, или же всех частиц, содержащих атомы Н. Тогда уравнение материального баланса имеет вид:

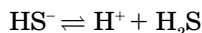
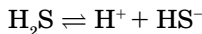
$$C_{H_2C_2O_4} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

или

$$C_{H_2C_2O_4} = [H^+] + [HC_2O_4^-] + 2[H_2C_2O_4].$$

Концентрация молекул $H_2C_2O_4$ в последнем уравнении удвоена, так как щавелевая кислота содержит два атома водорода.

Для процесса диссоциации сероводородной кислоты



уравнения материального баланса можно записать следующим образом:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

или

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}^+] + [\text{HS}^-] + 2[\text{H}_2\text{S}].$$

Условие электронейтральности раствора отражает тот факт, что в единице объема суммарный положительный заряд всех катионов равен суммарному отрицательному заряду всех анионов:

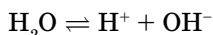
$$\sum_{i=0}^n C_i z_i = 0,$$

где C_i — относительная молярная концентрация i -го иона, z_i — заряд i -го иона.

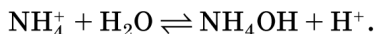
Запишем уравнение электронейтральности для водного раствора хлорида аммония. Диссоциация соли проходит в соответствии с уравнением:



Помимо ионов NH_4^+ и Cl^- , в водном растворе хлорида аммония имеются ионы H^+ и OH^- , которые образуются при диссоциации воды



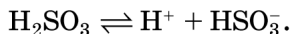
и гидролизе соли по катиону



Тогда уравнение электронейтральности имеет вид:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] \rightleftharpoons [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-].$$

При составлении уравнения электронейтральности для раствора сернистой кислоты H_2SO_3 следует учесть, что в результате ее диссоциации по двум ступеням в растворе образуются одно- и двухзарядные ионы:



С учетом диссоциации воды уравнение электронейтральности раствора H_2SO_3 будет выглядеть следующим образом:

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

Обратите внимание, что для соблюдения баланса зарядов концентрация двухзарядного иона удвоена!

ГЛАВА 1

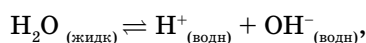
РАВНОВЕСИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Равновесие в водных растворах электролитов обычно связывают с процессами диссоциации электролитов на ионы, гидролиза и растворением труднорастворимого электролита. Анализ возникающих при рассмотрении равновесий в этих процессах расчетных проблем начнем, разумеется, с воды.

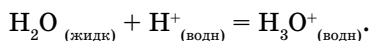
Почему? Да потому, что без воды не было бы ни нашей жизни, ни «жизни» тепловых станций. Потому, что вода — самый слабый электролит, наконец, потому, что из водного раствора вышла на берег богиня любви Афродита.

1.1. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ

Вода диссоциирует по уравнению



где $\text{H}^+_{(\text{водн})}$ — гидратированный протон, образующийся в результате реакции



Последнее уравнение характеризуется термодинамической константой равновесия

$$K_a(T) = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

или, поскольку доля распавшихся молекул воды (степень диссоциации воды) чрезвычайно мала, $\alpha \ll 1$:

$$K_w(T) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-},$$

где $K_w(T)$ — зависящая от температуры константа воды (рис. 1.1).

t	0	5	10	15	18	20	21	22	23	24	25	30	35	40	45	50	55	60	100
$K_w \cdot 10^{14}$	0.1139	0.1846	0.2920	0.4505	0.5702	0.6809	0.742	0.802	0.868	0.948	1.008	1.469	2.089	2.918	4.018	5.474	7.297	9.614	59.0

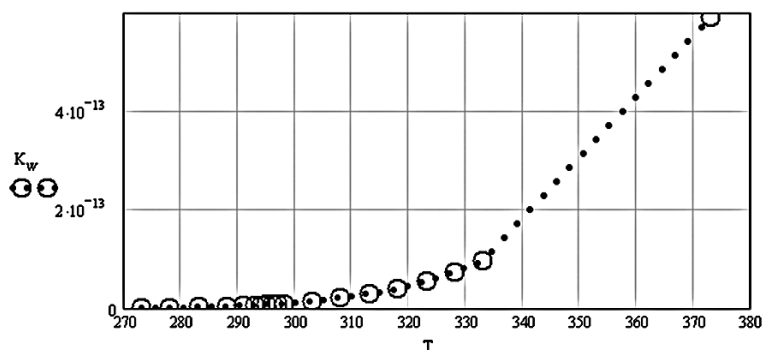


Рис. 1.1

Зависимость ионного произведения воды (константы воды) от температуры в интервале 0–100°C по данным [7]

Если ввести общепринятое выражение $pK_w = -\log(K_w)$, получим зависимость, представленную на рис 1.2.

Линейна ли эта зависимость? Вопрос не праздный, поскольку другими словами он звучит так: зависит ли теплота диссоциации ΔH_w° воды от температуры?

Если зависимость $pK_w(1/T)$ линейна, то это означает — в соответствии с изохорой реакции

$$\frac{d(pK_w)}{dT} = \frac{\Delta H_w^\circ}{R \cdot T^2},$$

что теплота диссоциации ΔH_w° воды не зависит от температуры. А это, в свою очередь, означает, что структура гидратированных ионов водорода, гидроксила и

Ионное произведение воды в интервале температур 0-100°C Справочные значения константы воды в зависимости от температуры [5].

t	0	5	10	15	18	20	21	22	23	24	25	30	35	40	45	50	55	60	100
$K_B \cdot 10^{14}$	0.1139	0.1846	0.2920	0.4505	0.5702	0.6809	0.742	0.802	0.868	0.948	1.008	1.469	2.089	2.918	4.018	5.474	7.297	9.614	59.0

Или, если ввести общепринятое $pK_w = -\log(K_w)$

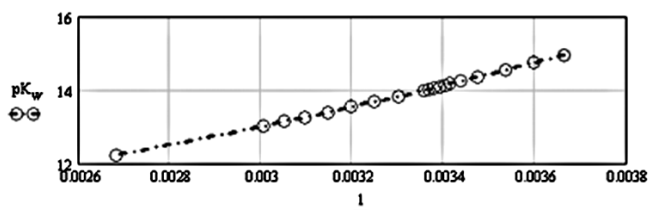
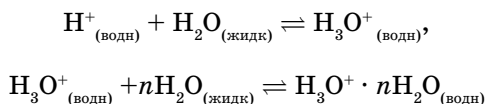


Рис. 1.2

Зависимость pK_w от обратной температуры, K

молекул воды постоянно при изменении температуры — во что верится с трудом, поскольку гидратация, например, иона водорода имеет особый характер:



и наиболее устойчивой при 298 К является конфигурация $\text{H}_9\text{O}_4^+_{(\text{водн})}$ ($\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$) [8, с. 177].

Проверим линейность этой зависимости с помощью возможностей, предоставляемой пакетом Mathcad.

В Mathcad регрессию можно осуществить линейной комбинацией любых функций пользователя [9], в частности, встроенной функцией **linfit(x, y, F)** — вектора параметров линейной комбинации функций пользователя, осуществляющих регрессию данных.

Если исследуемая функция $pK_w(1/T)$ линейна, то ее можно отобразить как

$$pK(T) = c_0 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + c_1 \cdot T^0,$$

где c_0, c_1 — некоторые коэффициенты.

Найдем эти коэффициенты, используя встроенную функцию **linfit(x, y, F)** (рис. 1.3).

Различия на первый взгляд незначительны: при $T_{10} = 298$ К справочное значение $pK_w = 13,9965$, а расчетное значение — в предположении о линейности функции — $pK(298) = 14,0136$.

Но известно, что экспериментальное значение pH 0,1М раствора HCl равно 1,007, а не 1,000, как следует из расчета по соотношению $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. И что такое незначительное расхождение теоретических представлений и эксперимента

Ввод функции пользователя: $pK(T) := \begin{pmatrix} \frac{1}{T} \\ T^0 \end{pmatrix} \quad C := \text{linfit}\left[T, (pK_w), pK\right]$

Вывод результата: значения коэффициентов уравнения регрессии: $C = \begin{pmatrix} 2.794 \times 10^3 \\ 4.637 \end{pmatrix} \quad pK(T) := C_0 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + C_1 \cdot T^0$

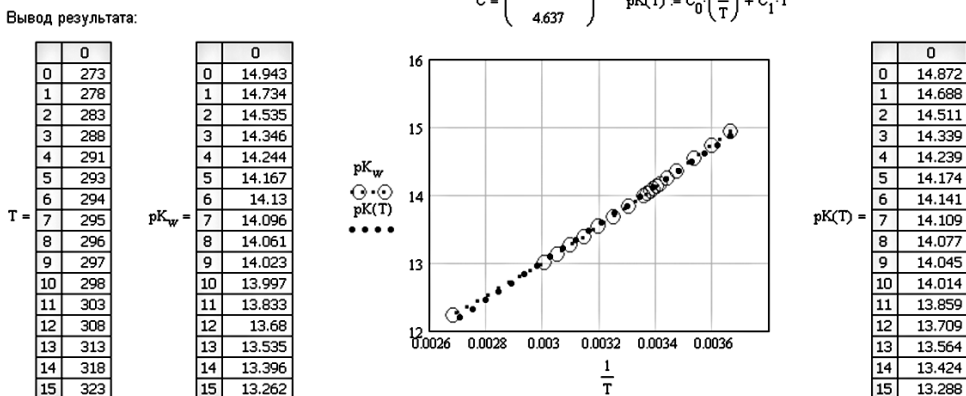


Рис. 1.3

Сравнение табличного значения pK_w с аппроксимирующей линейной функцией $pK(T)$ от обратной температуры

привело к возникновению новых представлений о природе взаимодействия ионов в растворе и новых теорий, к появлению таких понятий, как активность и коэффициент активности. Поэтому сделаем предварительный вывод, что зависимость $pK_w(1/T)$ не линейна, что теплота диссоциации ΔH_w° воды зависит от температуры, и «покопаемся» в учебной литературе.

В [10] лишь отмечается, что из температурной зависимости $pK_w(T)$, воспользовавшись изохорой реакции, можно вычислить тепловой эффект диссоциации воды и что при 20°C он равен 57,3 кДж/моль, что практически совпадает по абсолютной величине с экспериментально найденной теплотой нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

В [11] отмечено практически то же самое: изменение энтальпии при диссоциации воды $\Delta H = 13,8$ ккал/моль хорошо согласуется с непосредственно определенным калориметрическим значением, полученным из теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

В ставшей классической [13] есть ссылка на работы Вёрмана (Wärman), который нашел, что зависимость теплоты диссоциации воды $Q(T)$, кал, в интервале 273–313 К можно описать соотношением $Q(T) = 29210 - 53 \cdot T$ и что тогда зависимость константы воды K_w от температуры может быть описана соотношением:

$$\log K_w(T) = -\frac{29210}{4,579} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) - \frac{53}{1,985} \cdot \log T + 73,45.$$

Рассчитаем константу воды $pK_v(T)$ в зависимости от температуры по Вёрману и сравним со справочными значениями $pK_w(T)$ (рис. 1.4).

И снова есть различия — даже в том интервале температур (273–313 К), в котором по Вёрману зависимость теплоты диссоциации указана ранее.

В [12] отмечается, что константа диссоциации воды возрастает с ростом температуры и это изменение можно описать уравнением:

$$pK_w(T) = \frac{4471,33}{T} - 6,0846 + 0,017053 \cdot T.$$

Сравним экспериментальные (табличные) и рассчитанные по уравнению значения констант диссоциации воды (рис. 1.5).

И снова есть различия — даже при температуре 298 К. Придется самим искать уравнение зависимости $pK_w(T)$.

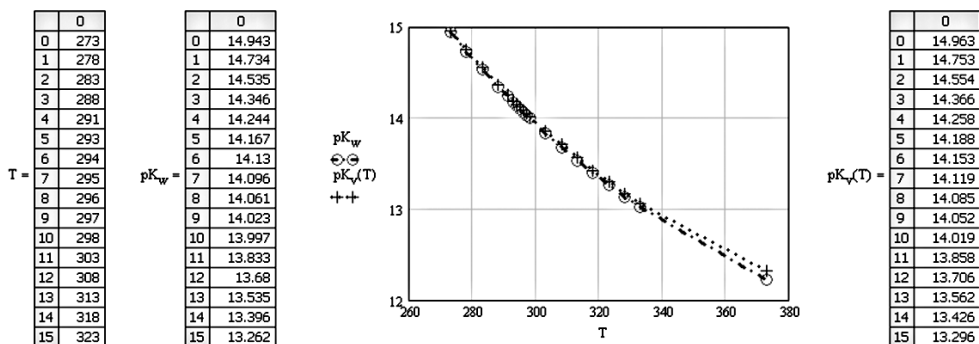


Рис. 1.4

Температурная зависимость справочных значений pK_w и рассчитанных по Вёрману $pK_v(T)$

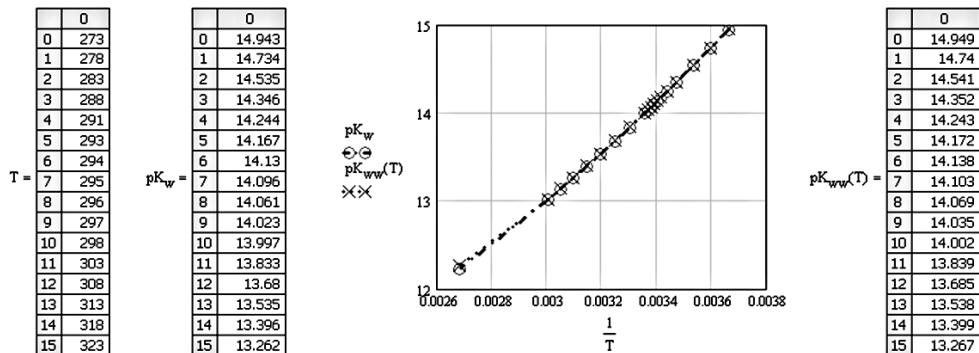


Рис. 1.5

Температурная зависимость справочных значений pK_w и рассчитанных по $pK_w(T)$

Пример 1.1, в котором найдена функциональная зависимость $\ln(K_w(T))$ по справочным данным о зависимости pK_w от температуры.

Поскольку вид функции известен:

$$\ln(K_w(T)) = \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta a}{R} \cdot \ln T + \frac{\Delta b}{2R} \cdot T - \frac{\Delta c}{2R \cdot T^2} + I,$$

можем воспользоваться возможностью, предоставляемой пакетом Mathcad, и осуществить регрессию линейной комбинацией функций пользователя [9] с помощью

Ввод функции пользователя:

$$LNK_w(T) := \begin{pmatrix} \frac{1}{T} \\ \ln(T) \\ T \\ T^{-2} \\ T^0 \end{pmatrix} \quad C_1 := \text{linfit}(T, \ln(K_w), LNK_w)$$

Вывод коэффициентов уравнения функции пользователя:

$$C_1 = \begin{pmatrix} -1.8566 \times 10^5 \\ -585.9837 \\ 0.6117 \\ 8.7249 \times 10^6 \\ 3.6487 \times 10^3 \end{pmatrix} \quad LNK_w(T) := C_{10} \left(\frac{1}{T} \right) + C_{11} \cdot \ln(T) + C_{12} \cdot T + C_{13} \cdot (T^{-2}) + C_{14} \cdot T^0$$

Вывод результата: логарифм константы воды в зависимости от температуры: $\ln(K_w)$ - справочные значения, $LNK_w(T)$ - расчетные значения.

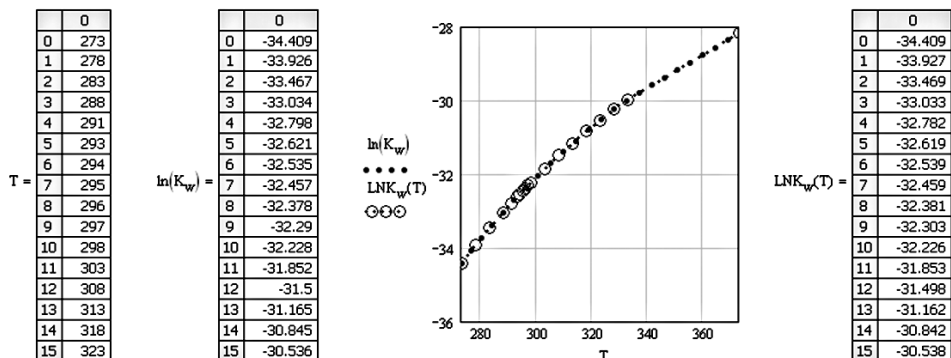


Рис. 1.6

Температурная зависимость константы воды: $pK_w(T)$ — справочные данные, $LNK_w(T)$ — расчетные значения

Вывод результата:

$pK_{w,tabl}$ - справочные значения, $pK_w(T)$ - расчетные значения в зависимости от температуры.

T :=

357

Recalculate

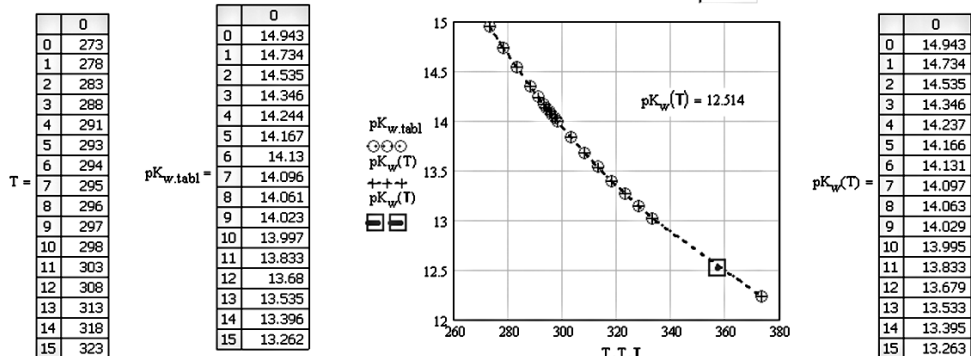


Рис. 1.7

Температурная зависимость справочных значений $pK_{w,tabl}$ и рассчитанных по уравнению $pK_w(T)$, учитывающему температурную зависимость

встроенной функции $\text{linfit}(x, y, F)$ и тем самым определить коэффициенты уравнения и постоянную интегрирования I (рис. 1.6).

Расчетные и справочные данные совпадают до третьего знака.

Найденная функциональная зависимость позволяет рассчитать значение $pK_w(T)$ при любой температуре, разумеется, в температурном интервале 273–373 К (рис. 1.7).

И температурная зависимость $pH(T)$ воды будет иметь вид как на рис. 1.8.

В работе [13, с. 310] отмечается, что измерения констант диссоциации при различных температурах позволяют рассмотреть изменение теплосодержания (теплоты диссоциации) при диссоциации и (если анализ достаточно подробен) температурный коэффициент теплосодержания, то есть разность теплоемкостей ионов и недиссоциированных молекул.

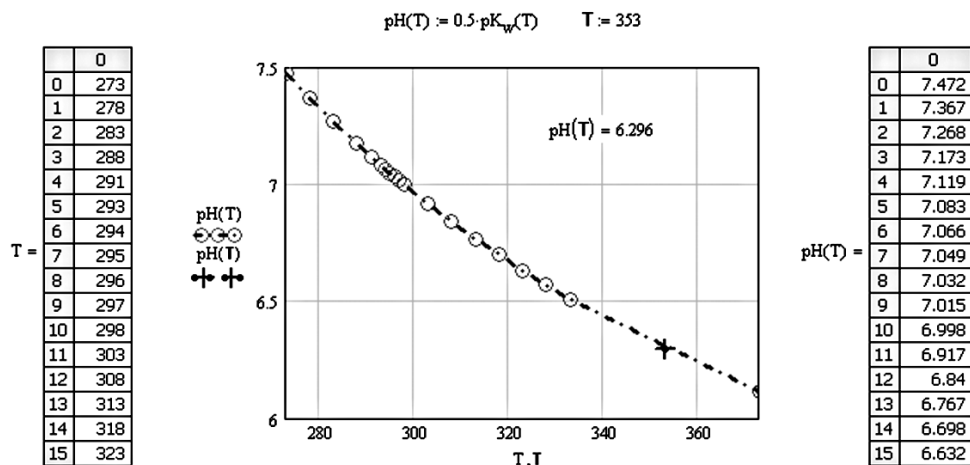


Рис. 1.8

$pH(T)$ воды в зависимости от температуры

При 298 К [13, с. 310] тепловой эффект диссоциации воды $\Delta H_w^\circ = 13,522$ ккал/моль (56,522 кДж/моль) и $\Delta c_p^\circ = 46,53$ кал/моль·К (–194,5 Дж/моль·К).

Найденная функциональная зависимость $K_w(T)$

$$\ln K_w(T) = -1,85663 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T} - 585,98367 \cdot \ln(T) + 0,61167 \cdot T + 8,72493 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + 3,64868 \cdot 10^3$$

позволяет не просто рассмотреть, а найти температурную зависимость теплоты (Дж/моль) диссоциации воды и рассчитать ее значение при любой температуре в температурном интервале 273–373 К с учетом точности справочных данных по значениям K_w .

Пример 1.2, в котором определена температурная зависимость теплоты диссоциации воды.

Найдем зависимость теплового эффекта реакции от температуры процесса

$$\Delta H^\circ(T) = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln K_w(T)}{dT}$$

и тем самым объясним причину увеличения константы воды с ростом температуры (рис. 1.9).

Поскольку во всем температурном интервале $\Delta H_w^\circ > 0$, в соответствии с формулой

$$\frac{d(\text{p}K_w)}{dT} = \frac{\Delta H_w^\circ}{R \cdot T^2}$$

константа воды возрастает при увеличении температуры.

Ввод соотношения, определяющего зависимость теплоты диссоциации от температуры:

$$\Delta H_w^\circ(T) := R \cdot T^2 \cdot \frac{d}{dT} \ln K_w(T) \quad \ln K_w(T) := -1,85663 \times 10^5 \cdot \frac{1}{T} - 585,98367 \cdot \ln(T) + 0,61167 \cdot T + 8,72493 \times 10^6 \cdot T^{-2} + 3,64868 \times 10^3$$

Вывод результата: теплота диссоциации воды, Дж/моль

$$\Delta H_w^\circ(T) := 1,543 \times 10^6 - 4,87 \times 10^3 \cdot T + 5,083 \cdot T^2 - 1,45 \frac{10^8}{T}$$

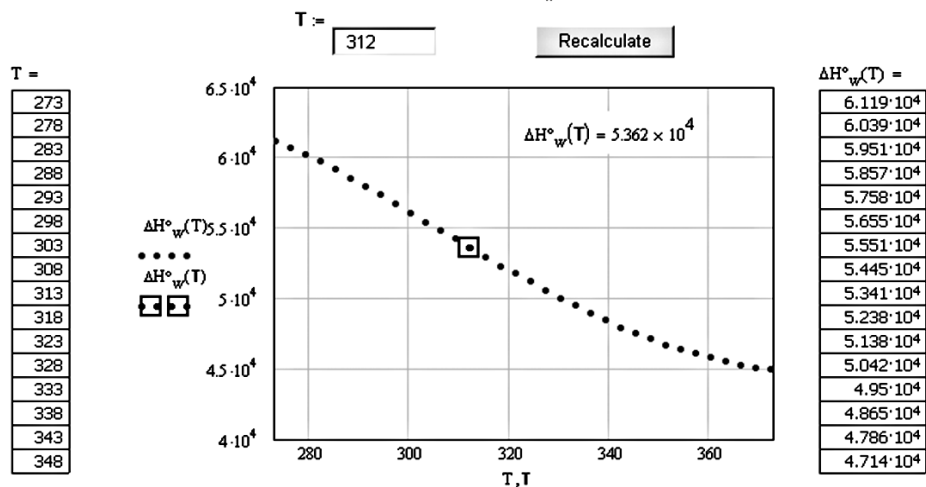


Рис. 1.9

Температурная зависимость теплоты, Дж/моль, диссоциации воды

Ввод соотношения, определяющего зависимость изменения теплоемкости в процессе диссоциации воды и теплоты диссоциации от температуры:

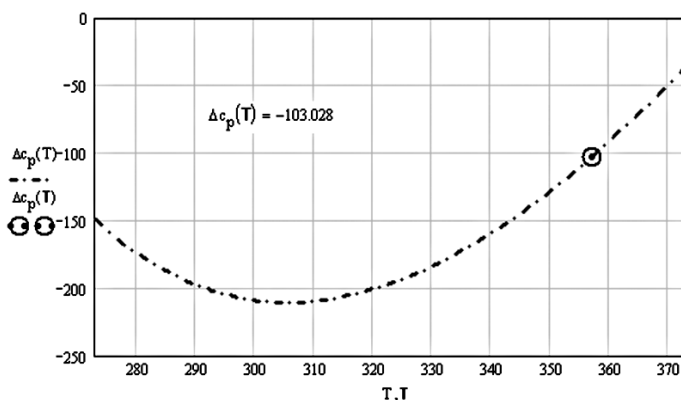
$$\Delta c_p(T) := \frac{d}{dT} \Delta H_w^\circ(T) \quad \Delta H_w^\circ(T) := 1.543 \times 10^6 - 4.87 \times 10^3 \cdot T + 5.083 \cdot T^2 - 1.45 \frac{10^8}{T} \quad \Delta c_p(T) \text{ float}, 5 \rightarrow -4870.0 + 10.166 \cdot T + \frac{1.4500 \cdot 10^8}{T^2}$$

Вывод результата: изменение теплоемкости в процессе диссоциации воды, Дж/моль*К

T :=

T =

273
278
283
288
293
298
303
308
313
318
323
328
333
338
343
348



$\Delta c_p(T) =$

-149.131
-167.655
-182.536
-194.025
-202.35
-207.723
-210.336
-210.368
-207.982
-203.329
-196.548
-187.768
-177.108
-164.679
-150.582
-134.914

Рис. 1.10

Температурная зависимость изменения теплоемкости, Дж/моль·К, в процессе диссоциации воды

Но теплота диссоциации воды уменьшается при увеличении температуры. В работе [13, с. 310] отмечается, что измерения констант диссоциации при различных температурах позволяют определить температурный коэффициент теплоты диссоциации, т. е. разность теплоемкостей ионов и недиссоциированных молекул. Используя средства компьютерной математики, можно не только рассмотреть, но и рассчитать температурную зависимость изменения теплоемкости, и определить аналитическую зависимость изменения теплоемкости в зависимости от температуры.

Если б только знать, что такое теплоемкость ионов в растворе!

Пример 1.3, в котором определена температурная зависимость теплоемкости в процессе диссоциации воды (рис. 1.10).

Поскольку во всем температурном интервале $\Delta c_p < 0$, в соответствии с

$$\frac{dH_w^\circ}{dT} = \Delta c_p$$

теплота диссоциации воды уменьшается при увеличении температуры.

Пример 1.4, в котором исследуют температурную зависимость изменения стандартной энтропии в процессе диссоциации жидкой воды.

Изменение стандартной энтропии связано с изменением стандартной энергии Гиббса и стандартным тепловым эффектом реакции соотношениями:

$$\Delta G_w^\circ(T) = -R \cdot T \cdot \ln(K_w(T))$$

и

$$\Delta S_w^\circ(T) = \frac{\Delta H_w^\circ(T) - \Delta G_w^\circ(T)}{T}.$$

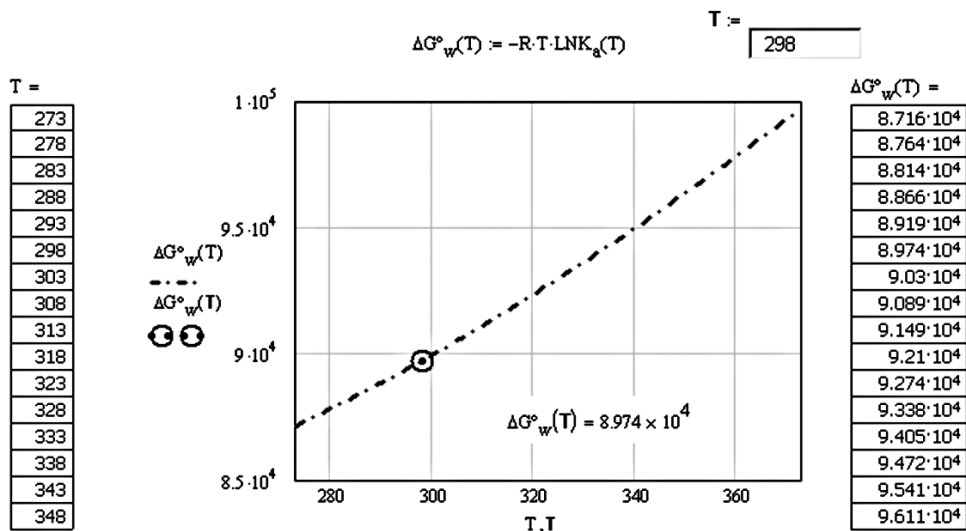


Рис. 1.11

Температурная зависимость изменения стандартной энергии Гиббса, Дж/моль, в процессе диссоциации воды

Исследуем вначале температурную зависимость изменения стандартной энергии Гиббса (рис. 1.11).

Надеемся, вы обратили внимание, что во всем температурном интервале изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta G_w^\circ > 0$. Однако следует понимать, что

$$\Delta G_{298}^0 \neq \Delta G_T^0 \neq \Delta G_T.$$

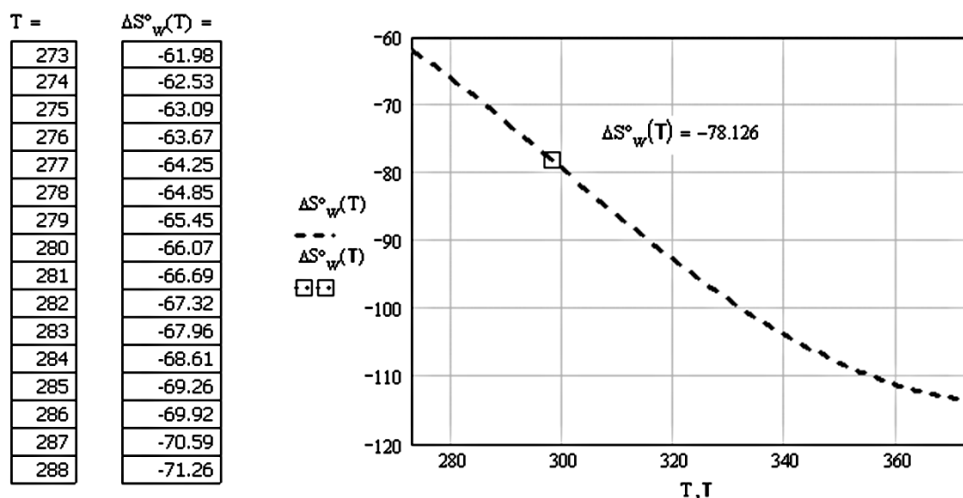


Рис. 1.12

Температурная зависимость изменения стандартной энтропии, Дж/моль·К, в процессе диссоциации жидкой воды. $\Delta S_w^\circ(T)$ — ее значение при $T = 298\text{ K}$

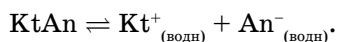
Теперь исследуем температурную зависимость изменения стандартной энтропии в процессе диссоциации воды (рис. 1.12).

Результаты расчетов — это, прежде всего, повод к размышлениям и к осмыслению полученных результатов. На первый взгляд результат парадоксален: казалось бы, в процессе диссоциации воды число частиц увеличивается, следовательно, изменение энтропии так же должно увеличиваться, а расчет дает его уменьшение; более того, уменьшение изменения энтропии увеличивается с увеличением температуры.

Причина такого эффекта будет рассмотрена позже в разделе 1.5.

1.2. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Слабые 1-1 зарядные электролиты обратимо диссоциируют в водных растворах на сольватированные катионы $Kt^+_{(водн)}$ и анионы $An^-_{(водн)}$ по реакции



Вопрос о физико-химическом состоянии ионов, в частности ионов водорода и гидроксила, детально рассмотрен в [9]. Здесь же только отметим, что, согласно современным представлениям, электролитическая диссоциация сопровождается взаимодействием растворителя и растворенного вещества, которое завершается образованием сольватированного (в водном растворе — гидратированного) иона.

Рассмотрим вычислительные проблемы, которые возникают при расчете равновесных концентраций, например, при определении равновесных концентраций при диссоциации слабых кислот и оснований, а значит, и pH растворов.

Равновесие, которое установилось при диссоциации слабого электролита, характеризуется константой равновесия

$$K_a(T) = \frac{a_{Kt^+} \cdot a_{An^-}}{a_{KtAn}},$$

где a_{Kt^+} , a_{An^-} — активности катиона и аниона, учитывающие ион-ионные взаимодействия в растворе.

Если ион-ионными взаимодействиями в растворе можно пренебречь, то есть если можно рассматривать систему как идеальную, то

$$K_a(T) = \frac{[Kt^+] \cdot [An^-]}{[KtAn]}, \quad (1.1)$$

где $[Kt^+]$, $[An^-]$, $[KtAn]$ — равновесные относительные молярные концентрации катиона, аниона и молекул слабого электролита.

Термодинамическая константа равновесия зависит только от природы электролита, природы растворителя и от температуры, поскольку определяется как

$$-\Delta_r G^\circ(T) = R \cdot T \cdot \ln K_a(T),$$

где $\Delta_r G^\circ(T)$ — стандартное изменение энергии Гиббса в процессе реакции диссоциации.

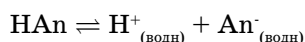
Состояние равновесия характеризуется постоянством состава равновесной смеси во времени, то есть неизменностью активностей (концентраций) всех компонентов системы. Однако внешними воздействиями — изменением температуры или концентрации реагентов и продуктов — равновесие может быть нарушено, и в системе начнутся процессы, которые приведут к новому состоянию равновесия. Разумеется, уже при других значениях активностей, концентраций участников реакций.

Процесс перехода из одного состояния в другое называют смещением химического равновесия.

Направление этого смещения может быть определено по принципу Ле-Шателье, который качественно характеризует поведение системы, находящейся в равновесии, при изменении внешних условий: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывают внешнее воздействие, то равновесие сместится в направлении, ослабляющем это воздействие.*

1.2.1. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Поскольку при диссоциации слабой кислоты



равновесные концентрации соответственно равны

$$[\text{H}^+_{(\text{водн})}] = [\text{An}^-_{(\text{водн})}] \text{ и } [\text{HAn}] = C_0 - [\text{H}^+_{(\text{водн})}],$$

где C_0 — начальная концентрация электролита, уравнение [1.1] можно записать как

$$K_a(T) = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_0 - [\text{H}^+]}. \quad (1.2)$$

Учитывая, что степень диссоциации α (доля распавшихся молекул), определяется как

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_0} = \frac{[\text{An}^-]}{C_0} = \frac{c_0 - [\text{HAn}]}{C_0}$$

равновесные концентрации можно выразить через α и начальную концентрацию C_0 :

$$[\text{H}^+] = [\text{An}^-] = \alpha \cdot C_0 \quad [\text{HAn}] = C_0 \cdot (1 - \alpha). \quad (1.3)$$

Подставив эти значения в [1.1], получим уравнение, к которому пришел Оствальд еще на заре развития физической химии:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha}, \quad (1.4)$$

где K_d — константа диссоциации при температуре процесса; C_0 — начальная концентрация, моль/л.

Изначально уравнение имело несколько иной вид:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V},$$

где V — объем, и, следовательно, $1/V$ — разведение.

Поэтому и в научной, и в учебной литературе уравнение (1.4) часто называют уравнением разведения Оствальда.

Для не очень разбавленных водных растворов одноосновных слабых кислот можно не учитывать диссоциацию H_2O (почему? — чуть далее) и расчет степени диссоциации α растворов вести по уравнению Оствальда (1.4):

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha}.$$

Символьный процессор Mathcad [9] позволяет аналитически решить уравнение Оствальда относительно степени диссоциации (рис. 1.13): разумеется, тогда становится излишним рассматривать приближение $\alpha \ll 1$ при расчете [6,14] степени диссоциации и pH раствора.

Расчетные возможности математического пакета Mathcad, как численные, так и аналитические, позволяют исследовать влияние природы электролита — способность к диссоциации уксусной CH_3COOH , фторуксусной CH_2FCOOH и хлоруксусной $CH_2ClCOOH$ кислот — на степень диссоциации α , а значит, и pH растворов в широком диапазоне изменения концентрации.

На рисунках 1.13 и 1.14 представлены Mathcad-документы с результатами расчетов степени диссоциации α кислот (рис. 1.13) и pH их растворов (рис. 1.14)

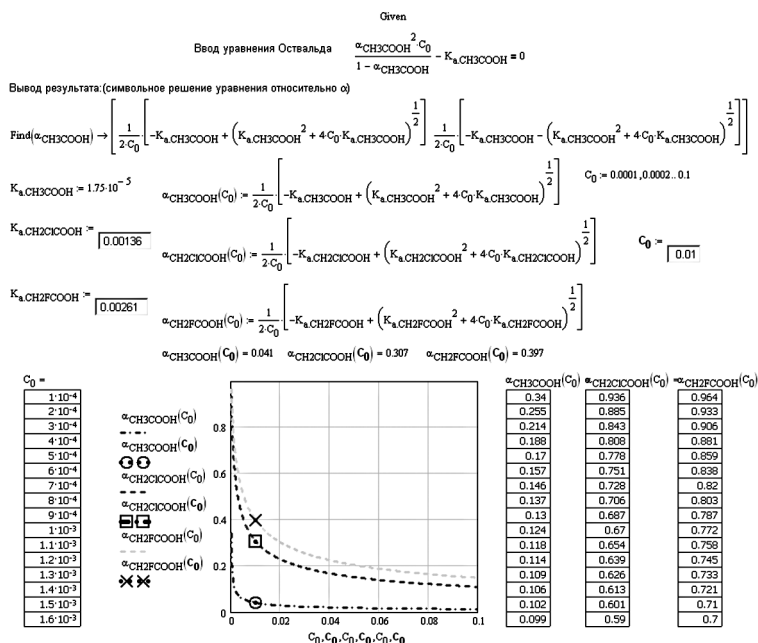


Рис. 1.13

Зависимость степени диссоциации α уксусной, хлоруксусной и фторуксусной кислот от концентрации при 298 K

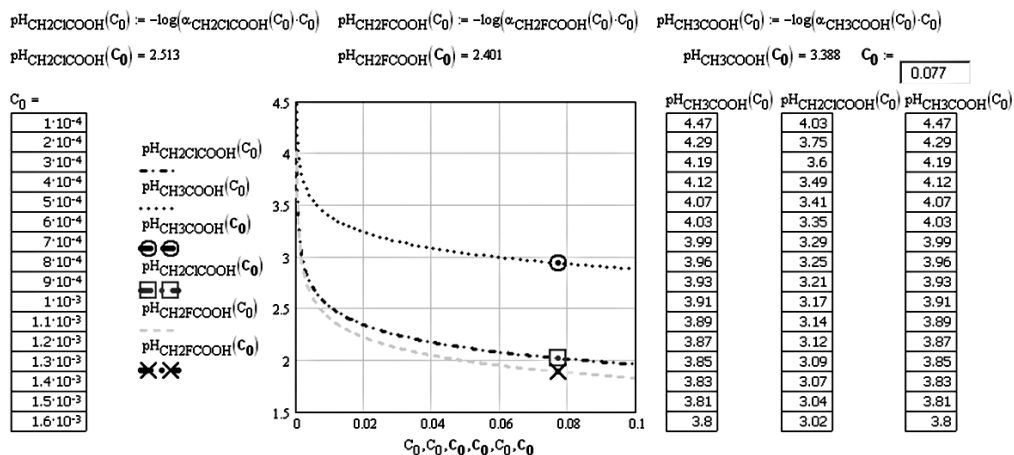


Рис. 1.14

Зависимость pH раствора уксусной, фторуксусной и хлоруксусной кислот от концентрации при 298 К

при различных значениях C_0 и 298 К. На рисунке и далее в тексте все значения констант равновесия приведены по данным [7].

Объем и наглядность полученных результатов позволяют провести детальный анализ зависимости α от C_0 ; обратите внимание на значения степени диссоциации при малых значениях концентрации и относительность понятия «слабый электролит».

Увеличение степени диссоциации в ряду кислот CH_3COOH — $CH_2ClCOOH$ — CH_2FCOOH связано с увеличением константы диссоциации в том же ряду, которое, в свою очередь, обусловлено индуктивным эффектом, вызванным атомом галогена, более электроотрицательным, чем атом углерода [15].

Очевидно, что технология Mathcad Calculation — всего лишь инструмент для образования и исследований, правда, достаточно мощный инструмент, позволяющий избавиться от рутинных и, довольно часто, громоздких расчетов, сосредоточив внимание на содержательном анализе задачи.

В следующем примере проследим влияние количества атомов галогена в молекуле органической кислоты на ее способность к диссоциации.

Пример 1.5, в котором рассчитаны степени диссоциации и pH растворов уксусной, хлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот при различных концентрациях при 298 К.

Mathcad-документы с результатами расчетов показаны на рисунках 1.15 и 1.16. С увеличением количества атомов галогена сила карбоновой кислоты растет. Конечно, к такому качественному выводу можно было прийти, оценив значения констант диссоциации кислот. Однако представляется, что большую ценность имеют знания, полученные в результате собственного анализа информационного материала, проведенного самостоятельно.

Таким образом, Mathcad-документ (комбинация текста, таблиц, графиков, формул и аппарата расчета) является для пользователя и источником информации, и инструментом для исследования и анализа.

Результаты расчетов — это, прежде всего, повод к размышлениям и к осмыслению полученных результатов.

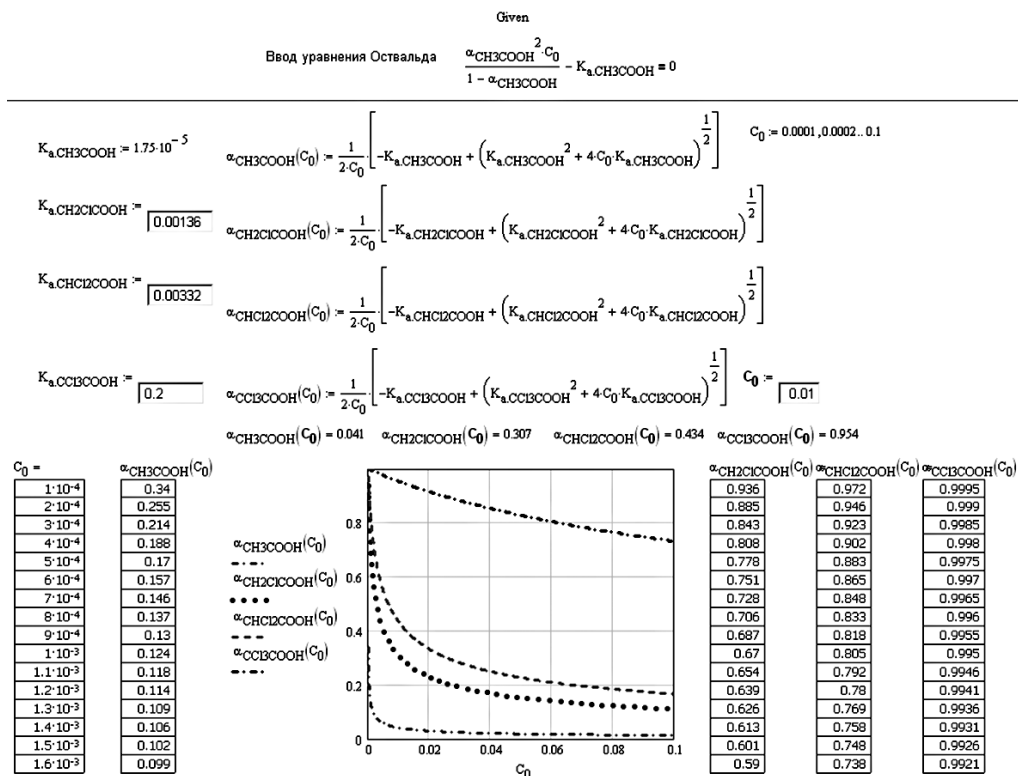


Рис. 1.15

Зависимость степени диссоциации α уксусной, хлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот от концентрации при 298 К

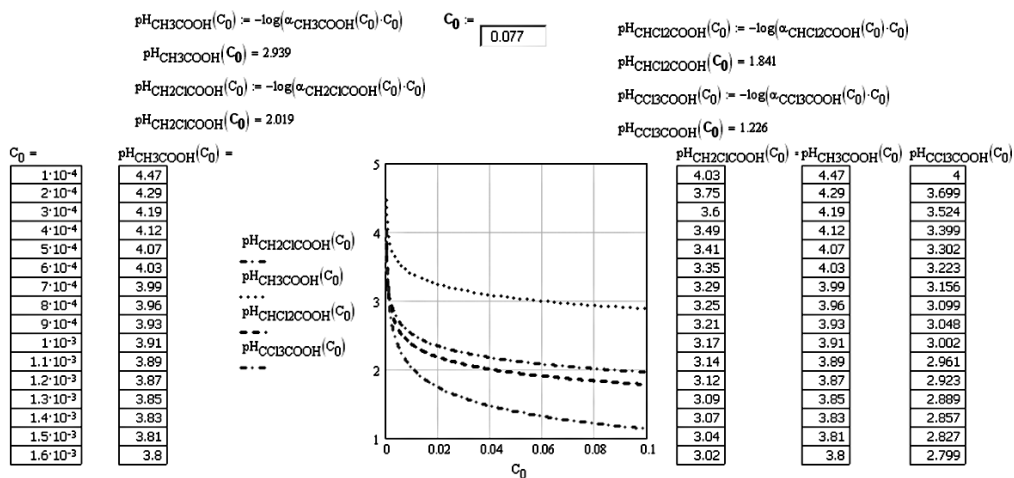


Рис. 1.16

Зависимость pH растворов уксусной, хлоруксусной, ди- и трихлоруксусной кислот от концентрации при 298 К

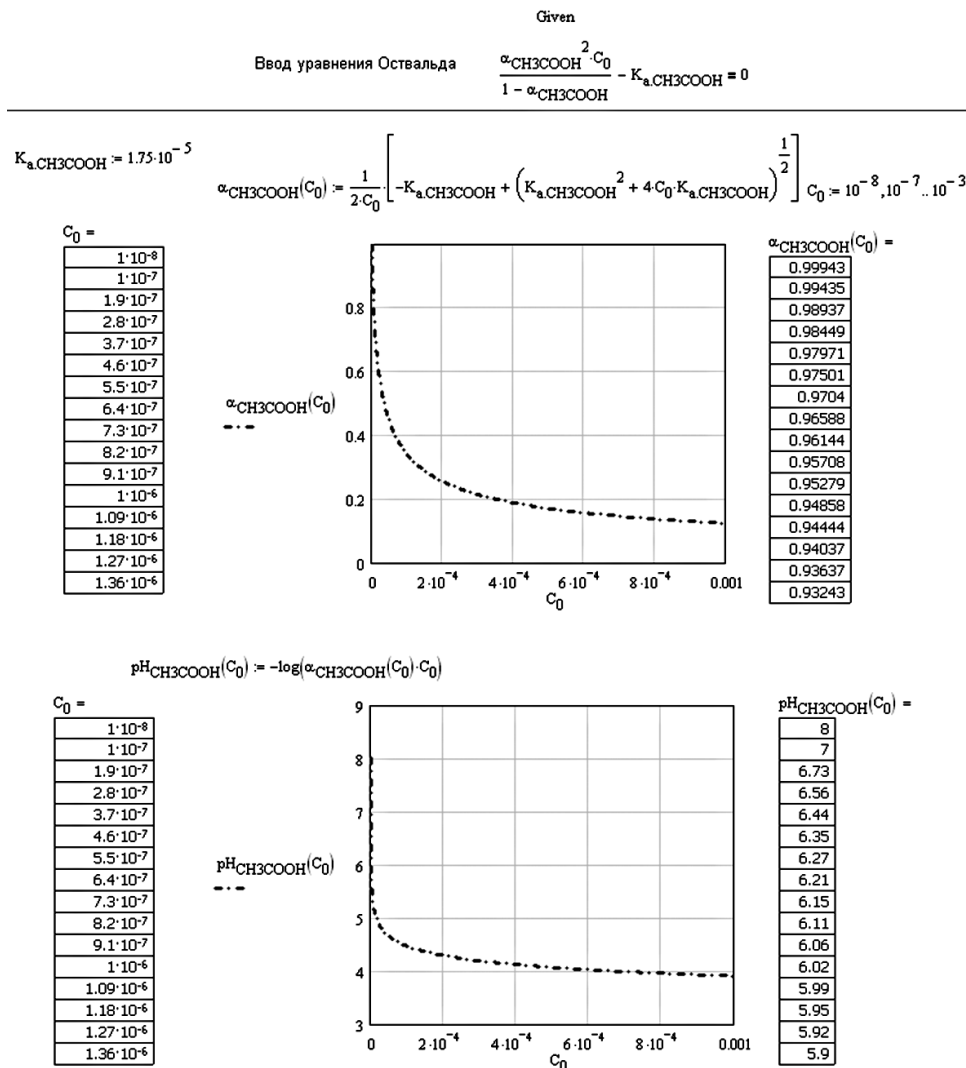


Рис. 1.17

Зависимость степени диссоциации α и pH раствора уксусной кислоты от концентрации при 298 К

В чем причина наблюдаемого эффекта (рис. 1.15)? Если вы задумались, то цель достигнута.

Выше отмечалось, что лишь для не очень разбавленных водных растворов одноосновных слабых кислот расчет степени диссоциации α и pH растворов можно вести по уравнению Оствальда, не учитывая диссоциацию H_2O . Пример 1.6 иллюстрирует это утверждение.

Пример 1.6, в котором приведен расчет (рис. 1.17) степени диссоциации α и pH раствора уксусной кислоты в зависимости от концентрации при 298 К в достаточно широком диапазоне концентраций.

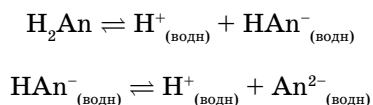
Проанализируйте результаты расчета.

1.2.2. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ

Во многих учебных пособиях отмечается, что при расчете pH растворов слабых электролитов, диссоциирующих по ступеням, можно учитывать только первую ступень, так как константа диссоциации по первой ступени обычно много больше, чем по второй. Однако доказательство справедливости этого утверждения нам не удалось найти в учебной литературе [6,14]. Лишь в [16] сделана попытка обосновать это утверждение, и сделан вывод, что при расчете pH растворов многоосновных слабых кислот, ступенчатые константы диссоциации которых отличаются на несколько порядков, можно использовать только первую ступень диссоциации. Погрешность расчетов при таком допущении не приводится.

Средства компьютерной математики, в частности, средства математического пакета Mathcad, позволяют провести расчет по двум ступеням диссоциации и исследовать влияние концентрации слабого электролита на pH раствора, как при малых, так и при больших разведениях раствора.

Пример 1.7, в котором приведен расчет pH раствора двухосновной янтарной кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$:



Константы диссоциации этой кислоты по первой и второй ступеням различаются всего лишь на порядок.

При расчете pH будем считать систему идеальной, то есть коэффициент активности ионов H^+ — равным единице. Рассмотрим вначале расчет, который учитывает только первую ступень диссоциации при сильном разведении раствора — достаточно малой концентрации C_0 кислоты (рис. 1.18).

Как следует из данных, представленных на рисунке 1.18, получен результат, противоречащий здравому смыслу: раствор — по уравнению процесса — кислый и pH раствора должен быть: $\text{pH} < 7$.

Отсюда мораль — всегда проверяйте результат на абсурдность!

Впрочем, полученный результат не удивителен, поскольку при столь малых концентрациях кислоты концентрация ионов водорода, перешедших в раствор за счет ее диссоциации, соизмерима с концентрацией ионов водорода, находящихся в растворе в результате диссоциации воды. К абсурдному результату привел расчет, не учитывающий диссоциацию H_2O .

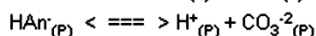
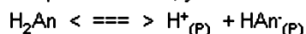
Как уже было сказано во введении, любой раствор является электронейтральной системой, т. е. суммарный заряд всех катионов в растворе равен заряду всех анионов.

Поэтому при расчете равновесия в растворах слабых электролитов необходимо учитывать закон электронейтральности раствора:

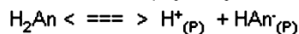
$$\sum_i C_{\text{Kt}^+} \cdot z_{\text{Kt}^+} + \sum_j C_{\text{An}^-} \cdot z_{\text{An}^-} = 0.$$

При любом химическом процессе происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, однако количество атомов каждого элемента, входящего и в исходные вещества, и в продукты реакции, остается неизменным, что учитывается уравнением материального баланса:

Проверяется справедливость утверждения, что pH растворов слабых электролитов, диссоциирующих по ступеням, можно рассчитывать, учитывая только первую ступень диссоциации



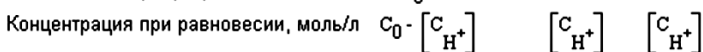
Рассчитаем вначале pH раствора слабого электролита янтарной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, диссоциирующей по двум ступеням, учитывая только первую ступень диссоциации:



Исходная концентрация, моль/л



Концентрация при равновесии, моль/л



Тогда константа диссоциации при температуре T:

$$K_{d,1} = \frac{([\text{C}_{\text{H}^+}])^2}{C_0 - [\text{C}_{\text{H}^+}]}$$

Ввод константы диссоциации по первой ступени и значения начальной концентрации, моль/л.

$$K_{d,1} := 6.21 \cdot 10^{-5} \quad C_0 := 1 \cdot 10^{-2}$$

Ввод ключевого слова: `Given`

Ввод логического оператора, определяющего решаемое уравнение.

$$\frac{([\text{C}_{\text{H}^+}])^2}{C_0 - [\text{C}_{\text{H}^+}]} - K_{d,1} = 0$$

Символьное решение уравнения `Find` $([\text{C}_{\text{H}^+}])$ float,3 $\rightarrow (-6.22 \cdot 10^{-5} \quad 9.98 \cdot 10^{-8})$

$$\text{pH} := -\log(5.00 \cdot 10^{-8}) \quad \text{pH} = 7.301$$

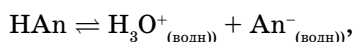
Рис. 1.18

Расчет pH $5 \cdot 10^{-2}$ М водного раствора янтарной кислоты по первой ступени при 298 К

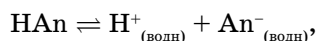
$$C_0 = C_{\text{KtAn}} + C_{\text{An}^-}$$

К решению задачи определения равновесного состава можно подойти несколько иначе: построить систему уравнений, описывающих поведение исследуемой системы, что с точки зрения понимания процессов методологически более целесообразно. Если процессы понятны, если ясны границы приближений, то можно воспользоваться и приближенными методами.

Так, при диссоциации слабой кислоты



или упрощенно



система описывается уравнениями:

1) уравнение, характеризующее равновесие процесса диссоциации кислоты:

$$K_a(T) = \frac{C_{H^+} \cdot C_{An^-}}{C_{HAn}};$$

2) уравнение, характеризующее равновесие диссоциации воды:

$$K_w(T) = a_{H^+} \cdot a_{OH^-};$$

3) уравнение, характеризующее электронейтральность раствора:

$$C_{H^+} \cdot z_{H^+} + C_{An^-} + C_{OH^-} \cdot z_{OH^-} = 0;$$

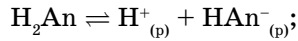
4) уравнение, характеризующее материальный баланс:

$$C_0 = C_{HAn} + C_{An^-}.$$

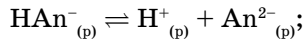
Таким образом, расчет равновесных концентраций при диссоциации сводится к решению системы четырех уравнений с пятью неизвестными.

Далее в качестве равновесных процессов, оказывающих влияние на pH раствора, будем рассматривать реакции:

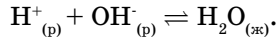
- диссоциации двухосновной кислоты по первой ступени:



- диссоциации двухосновной кислоты по второй ступени:



- диссоциации воды:



Для расчета равновесных превращений в задачах такого типа достаточно корректно записать систему нелинейных алгебраических уравнений, отражающих связь между равновесными концентрациями и константами равновесия процессов, уравнений материального баланса и электронейтральности раствора и, разумеется, решить систему уравнений:

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

$$\frac{[H^+] \cdot [An^{2-}]}{[HAn^-]} = K_{HAn^-};$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w;$$

- с учетом уравнения материального баланса

$$[HAn^-] + [An^{2-}] + [H_2An] = C_0$$

- и уравнения электронейтральности раствора

$$[H^+] = 2 \cdot [An^{2-}] + [HAn^-] + [OH^-].$$

Теперь будем учитывать обе ступени диссоциации H_2An

Константы диссоциации по первой и второй ступени и константы воды при 298K: $K_{d,1} \approx 6.21 \cdot 10^{-5}$ $K_{d,2} \approx 2.31 \cdot 10^{-6}$ $K_w \approx 1 \cdot 10^{-14}$ $C_0 \approx 1 \cdot 10^{-7}$

Уравнения, описывающие поведение исследуемой системы. Given

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации кислоты по 1 ступени: $\frac{[C_{H^+}][C_{HAn^-}]}{[C_{H2An}]} = K_{d,1}$

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации кислоты по 2 ступени: $\frac{[C_{H^+}][C_{An^{2-}}]}{[C_{HAn^-}]} = K_{d,2}$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидов: $[C_{H^+}][C_{OH^-}] = K_w$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора: $[C_{H^+}] = [C_{HAn^-}] + 2[C_{An^{2-}}] + [C_{OH^-}]$

Уравнение, определяющее сохранение кислоты: $[C_{HAn^-}] + [C_{An^{2-}}] + [C_{H2An}] = C_0$

$$All_Sol := Find\left(\begin{bmatrix} [C_{H^+}] \\ [C_{HAn^-}] \\ [C_{An^{2-}}] \\ [C_{H2An}] \\ [C_{OH^-}] \end{bmatrix}^T float, 4 \rightarrow \begin{bmatrix} -5.980 \cdot 10^{-5} & -6.480 \cdot 10^{-5} & 2.503 \cdot 10^{-6} & 6.240 \cdot 10^{-5} & -1.672 \cdot 10^{-10} \\ -2.496 \cdot 10^{-6} & 2.927 \cdot 10^{-6} & -2.709 \cdot 10^{-6} & -1.176 \cdot 10^{-7} & -4.007 \cdot 10^{-9} \\ -4.116 \cdot 10^{-8} & -1.814 \cdot 10^{-9} & 1.018 \cdot 10^{-7} & 1.202 \cdot 10^{-12} & -2.430 \cdot 10^{-7} \\ 2.336 \cdot 10^{-7} & 9.179 \cdot 10^{-9} & 9.079 \cdot 10^{-8} & 3.453 \cdot 10^{-11} & 4.281 \cdot 10^{-8} \end{bmatrix}\right) \quad \begin{matrix} pH = -\log(2.336 \cdot 10^{-7}) \\ pH = 6.632 \end{matrix}$$

C_0	0		0		0		0
0	0.1		0	2.609		0	2.6092
1	0.01		1	3.119		1	3.1219
2	$5 \cdot 10^{-3}$		2	3.276		2	3.28
3	$1 \cdot 10^{-3}$		3	3.653		3	3.6619
4	$1 \cdot 10^{-4}$		4	4.253		4	4.2879
5	$5 \cdot 10^{-5}$	pH =	5	4.458	pH ₁ =	5	4.5124
6	$1 \cdot 10^{-5}$		6	4.983		6	5.1429
7	$1 \cdot 10^{-6}$		7	5.801		7	6.3952
8	$5 \cdot 10^{-7}$		8	6.06		8	6.8652
9	$1 \cdot 10^{-7}$		9	6.632		9	8.0372
10	$5 \cdot 10^{-8}$		10	6.797		10	8.4911

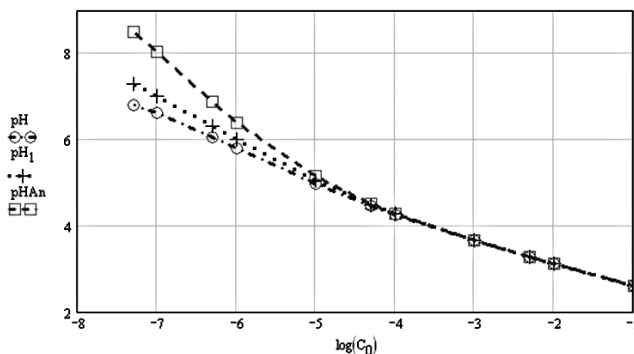


Рис. 1.19

Зависимость pH водного раствора янтарной кислоты от ее концентрации при 298 K. pH — расчет по двум ступеням диссоциации, pH₁ — расчет по первой ступени диссоциации, pHAn — отрицательный логарифм концентрации аниона HAn

Решение системы уравнений, включающей, в случае диссоциации слабой двухосновной кислоты, пять уравнений, приведено на рисунке 1.19.

Пример 1.8, в котором приведен расчет pH водного раствора янтарной кислоты в зависимости от концентрации при 298 K.

Таким образом, средства компьютерной математики позволяют сделать акцент на сущностном подходе к решению реальных задач.

Анализ рисунка 1.19 приводит к выводу: утверждение, что pH растворов слабых электролитов, диссоциирующих по ступеням, можно рассчитывать, учитывая только первую ступень диссоциации, оказывается справедливыми при расчетах pH растворов с концентрацией до 10^{-4} М, — здесь мы получили одинаковые результаты с точностью до второго знака.

Подчеркнем: при концентрации кислоты $\leq 10^{-4}$ М концентрация ионов водорода и анионов кислоты различны:

$$[C_{H^+}] \neq [C_{HA n^-}],$$

хотя расчет по первой ступени (рис. 1.18) предполагает их равенство!

При исследовании зависимости pH раствора одноосновной кислоты от концентрации можно воспользоваться уравнением Оствальда, с учетом сделанных выводов. Однако уравнение Оствальда не дает возможности исследовать pH раствора смеси слабых кислот.

Пример 1.9, в котором определены равновесный состав, степень диссоциации и pH в растворе смеси уксусной и хлоруксусной кислот при 298 К (рис. 1.20).

Из данных, представленных на рисунке, следует, что более сильный электролит — в нашем случае хлоруксусная кислота — подавляет диссоциацию более слабого электролита.

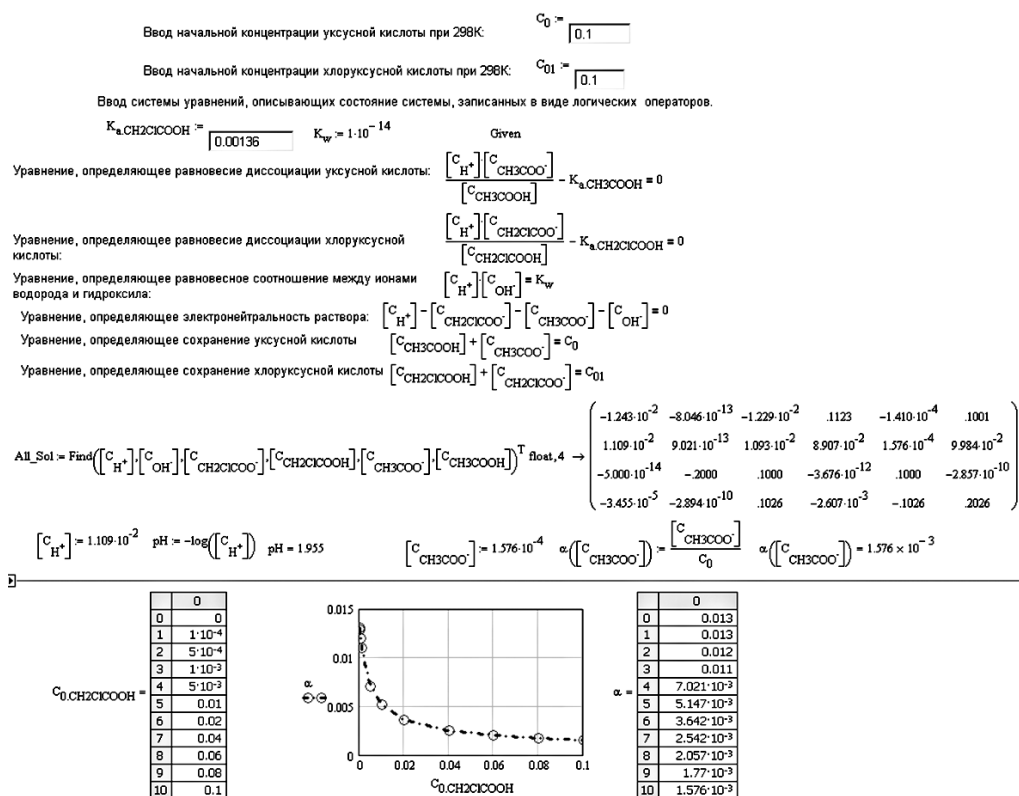


Рис. 1.20

Степень диссоциации уксусной кислоты в смеси 0,1 М раствора уксусной кислоты и хлоруксусной кислоты в зависимости от концентрации хлоруксусной кислоты при 298 К

$$\text{pH} = -\log([C_{H^+}])$$

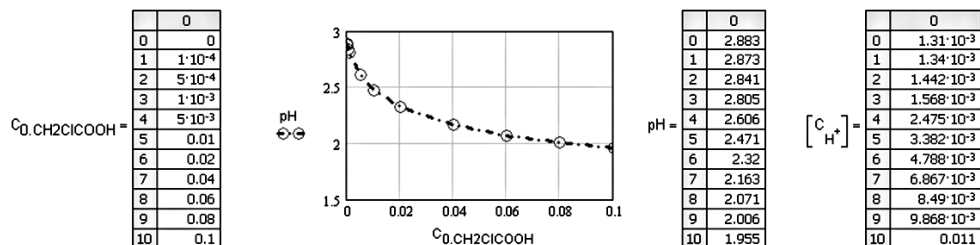


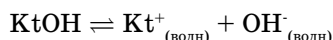
Рис. 1.21

Зависимость pH раствора смеси 0,1 М раствора уксусной и хлоруксусной кислот в зависимости от концентрации хлоруксусной кислоты

Полученные результаты позволяют рассчитать не только степень диссоциации уксусной и хлоруксусной кислот в смеси, но и концентрацию ионов водорода и pH раствора при заданных начальных концентрациях (рис. 1.21).

1.3. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Поскольку при диссоциации слабого основания



равновесные концентрации соответственно равны

$$[\text{Kt}^+_{(\text{водн})}] = [\text{OH}^-_{(\text{водн})}] \text{ и } [\text{KtOH}] = C_0 - [\text{OH}^-_{(\text{водн})}],$$

где C_0 — начальная концентрация электролита, уравнение (1.1) можно записать как

$$K_a(T) = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0 - [\text{OH}^-]}. \quad (1.5)$$

С учетом того, что доля распавшихся молекул, или степень диссоциации α определяется как

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_0} = \frac{[\text{Kt}^+]}{C_0} = \frac{c_0 - [\text{KtOH}]}{C_0}$$

равновесные концентрации можно выразить через степень диссоциации α и начальную концентрацию C_0 :

$$[\text{OH}^-] = [\text{Kt}^+] = \alpha \cdot C_0 [\text{KtOH}] = C_0 - (1 - \alpha). \quad (1.6)$$

Подставив эти значения в (1.1), получим уравнение Оствальда (1.4).

Типичные задачи, встречающиеся в учебной и исследовательской практике, сводятся к расчету степени диссоциации и pH раствора.

Пример 1.10, в котором, используя возможности инструментария Mathcad, исследованы температурные зависимости степени диссоциации и pH раствора гидроксида аммония.

Решение на основе уравнение Оствальда:

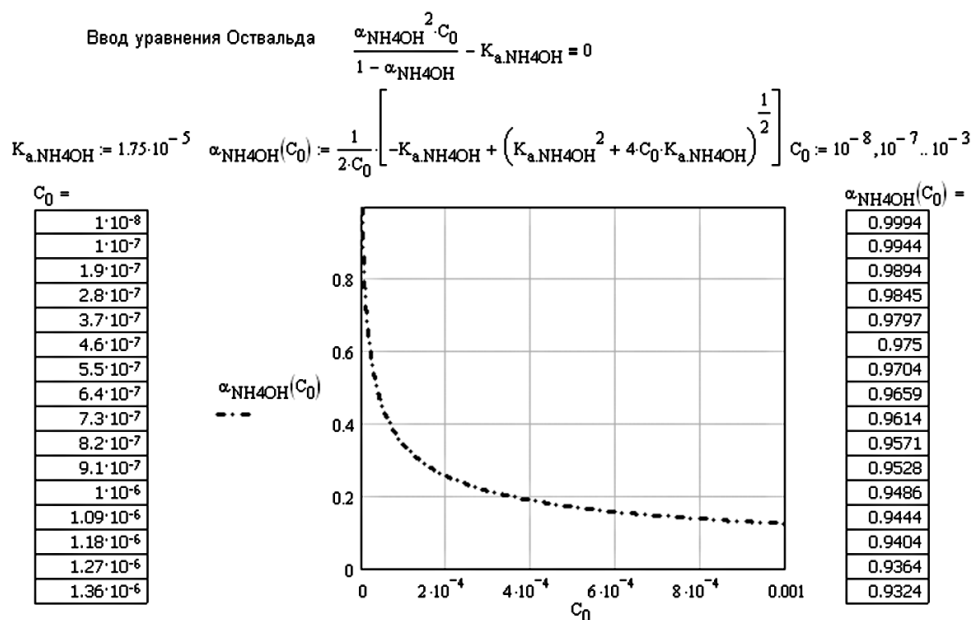


Рис. 1.22

Зависимость степени диссоциации α гидроксида аммония от концентрации при 298 К

В соответствии с уравнением (1.6), степень диссоциации слабого основания связана с равновесной концентрацией гидроксил-ионов (рис.1.23):

$$[\text{OH}^-] = [\text{Kt}^+] = \alpha \cdot C_0.$$

$$\text{pOH}(C_0) := -\log(\alpha_{\text{NH}_4\text{OH}}(C_0) \cdot C_0)$$

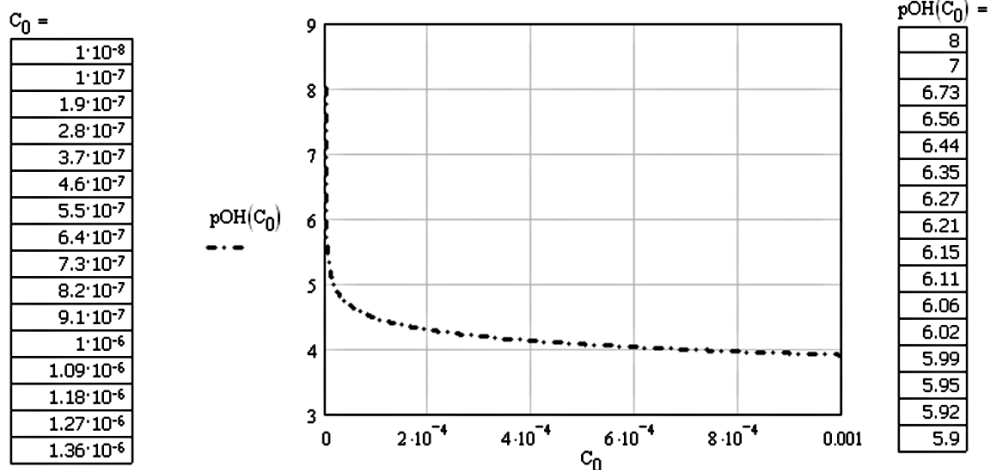


Рис. 1.23

Зависимость рОН раствора гидроксида аммония от концентрации при 298 К

$$\text{pH}(C_0) := 14 - \text{pOH}(C_0)$$

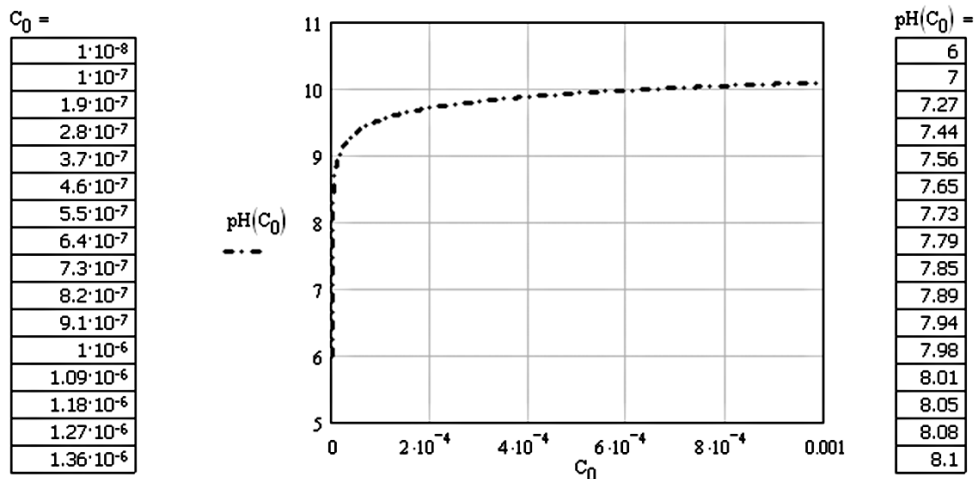


Рис.1.24

Зависимость pH раствора гидроксида аммония от концентрации при 298 К

Вы не заметили ничего странного? Тогда продолжим и определим pH раствора (рис. 1.24), вспомнив, что при 298 К

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

$$K_w := 10^{-14} \quad K_a := 1.75 \cdot 10^{-5} \quad C_0 := 0.000001$$

$$\frac{([C_{\text{OH}^-}])^2}{C_0 - [C_{\text{OH}^-}]} = K_a \quad \left| \begin{array}{l} \text{solve}, [C_{\text{OH}^-}] \\ \text{float}, 4 \end{array} \right. \rightarrow \begin{pmatrix} -1.845 \cdot 10^{-5} \\ 9.486 \cdot 10^{-7} \end{pmatrix} \quad \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha} = K_a \quad \left| \begin{array}{l} \text{solve}, \alpha \\ \text{float}, 2 \end{array} \right. \rightarrow \begin{pmatrix} -18. \\ 95 \end{pmatrix}$$

$$\text{Учтя, что } [C_{\text{OH}^-}] = \frac{K_w}{[C_{\text{H}^+}]} = \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}}$$

$$\frac{\left(\frac{K_w}{10^{-\text{pH}}} \right)^2}{C_0 - \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}}} = K_a \quad \left| \begin{array}{l} \text{solve}, \text{pH} \\ \text{float}, 4 \end{array} \right. \rightarrow \begin{pmatrix} 9.266 - 1.364 \cdot i \\ 7.977 \end{pmatrix}$$

Рис. 1.25

Расчет степени диссоциации α , концентрации ионов гидроксила и pH раствора гидроксида аммония в зависимости от концентрации при 298 К. Решение уравнений с помощью встроенной функции solve

Given

Уравнение, определяющее равновесие реакции $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
$$\frac{[\text{C}_{\text{NH}_4^+}][\text{C}_{\text{OH}^-}]}{[\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}]} = K_a$$

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации воды
$$[\text{C}_{\text{H}^+}][\text{C}_{\text{OH}^-}] = K_w$$

Уравнение, определяющее материальный баланс
$$C_0 = [\text{C}_{\text{NH}_4^+}] + [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}]$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:
$$[\text{C}_{\text{NH}_4^+}] + [\text{C}_{\text{H}^+}] = [\text{C}_{\text{OH}^-}]$$

Find $([\text{C}_{\text{H}^+}], [\text{C}_{\text{OH}^-}], [\text{C}_{\text{NH}_4^+}], [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}])^T \text{ float}, 3 \rightarrow \begin{pmatrix} -1.94 \cdot 10^{-10} & -5.15 \cdot 10^{-5} & -5.15 \cdot 10^{-5} & 1.51 \cdot 10^{-4} \\ 2.94 \cdot 10^{-10} & 3.40 \cdot 10^{-5} & 3.40 \cdot 10^{-5} & 6.60 \cdot 10^{-5} \\ -1.00 \cdot 10^{-4} & -1.00 \cdot 10^{-10} & 1.00 \cdot 10^{-4} & -5.71 \cdot 10^{-10} \end{pmatrix}$

$[\text{C}_{\text{H}^+}] := 2.9 \cdot 10^{-10}$

$[\text{C}_{\text{NH}_4^+}] := 3.4 \cdot 10^{-5}$

$\text{pH} := -\log([\text{C}_{\text{H}^+}])$

$\alpha := \frac{[\text{C}_{\text{NH}_4^+}]}{C_0}$

$\text{pH} = 9.538$

$\alpha = 0.34$

$C_0 := \begin{pmatrix} 0.0000001 \\ 0.000001 \\ 0.00001 \\ 0.0001 \\ 0.001 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.1 \end{pmatrix}$

$\text{pH} := \begin{pmatrix} 7.42 \\ 8.0 \\ 8.854 \\ 9.538 \\ 10.092 \\ 10.62 \\ 10.959 \\ 11.119 \end{pmatrix}$

$\alpha := \begin{pmatrix} 0.99 \\ 0.95 \\ 0.71 \\ 0.34 \\ 0.12 \\ 0.041 \\ 0.019 \\ 0.013 \end{pmatrix}$

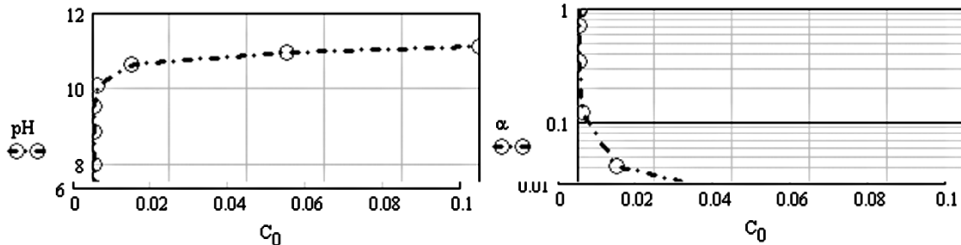


Рис. 1.26

Зависимость pH раствора гидроксида аммония от концентрации при 298 К. Расчет с учетом уравнений материального баланса и электронейтральности раствора

И снова расчет pH при крайне низких значениях концентрации по уравнению Оствальда приводит к парадоксальному результату: $\text{pH} < 7$ в заведомо щелочном растворе.

Ошибка связана с тем, что процесс диссоциации воды, при котором также образуются ионы OH^- , в расчете не учитывался (рис. 1.26).

Разумеется, при не слишком маленьких концентрациях слабого основания можно проводить расчет степени диссоциации и концентрации ионов гидроксила по уравнению Оствальда, используя возможности Mathcad решения уравнений, в частности, используя встроенную функцию solve, а учитывая, что

$$[\text{C}_{\text{OH}^-}] = \frac{K_w}{[\text{C}_{\text{H}^+}]} = \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}},$$

и pH раствора (рис. 1.25).

1.4. ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА И pH РАСТВОРА СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температурные зависимости констант диссоциации слабых кислот могут быть рассчитаны по данным [13] по уравнениям вида:

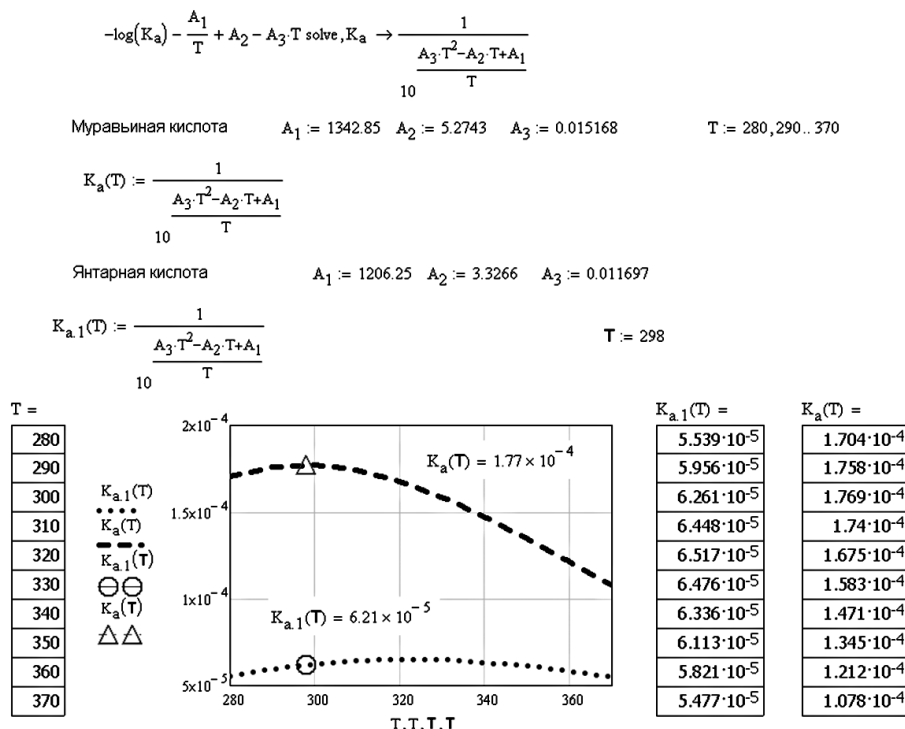
$$pK_a(T) = -\log(K_a(T)) = \frac{A_1}{T} - A_2 + A_3 \cdot T \quad \text{или} \quad \log(K_a(T)) = -\frac{A_1}{T} + A_2 - A_3 \cdot T,$$

где значения коэффициентов A_1 , A_2 и A_3 определены по экспериментальным данным (табл. I).

Рис. 1.27 иллюстрирует зависимость константы диссоциации муравьиной и янтарной кислот при расчете по данным [13].

Зависимость константы равновесия от температуры вкупе с температурной зависимостью константы воды — ведь при изменении температуры меняются обе константы: и K_d кислоты, и ионное произведение воды K_w (рис. 1.1) — дают возможность определить зависимость равновесного состава и pH раствора от температуры.

Пример 1.11, в котором исследуется температурная зависимость pH 0,1М раствора уксусной кислоты (рис. 1.28).



По данным
 Краткого справочника физико-химических величин константы диссоциации муравьиной и янтарной (по первой ступени)
 кислот при 298K равны: $K_{CH_2O_2} := 1.772 \cdot 10^{-4}$; $K_{C_4H_6O_4} := 6.21 \cdot 10^{-5}$

Рис. 1.27

Температурная зависимость константы диссоциации муравьиной и янтарной кислот при расчете по данным [13]

Экспериментальные значения коэффициентов A_1 , A_2 и A_3

Электролит	A_1	A_2	A_3
Йодоуксусная кислота	716,13	2,6357	0,011429
Уксусная кислота	1170,48	3,1649	0,13399
Бензойная кислота	1590,2	6,394	0,01765
Бромуксусная кислота	935,55	4,2803	0,013515
Фторуксусная кислота	877,2	4,2999	0,013223
Муравьиная кислота	1342,85	5,2743	0,015168
Янтарная кислота	1206,25	3,3266	0,011697

$$K_a \text{CH}_3\text{COOH}(T) := 10^{\frac{-1170,48}{T} + 3,1649 - 0,013399 \cdot T}$$

$$\text{LNK}_w(T) := -1,85663 \times 10^5 \cdot \frac{1}{T} - 585,98367 \cdot \ln(T) + 0,61167 \cdot T + 8,72493 \times 10^6 \cdot T^{-2} + 3,64868 \times 10^3$$

$$T := 370$$

$$K_a \text{CH}_3\text{COOH}(T) = 1,106 \times 10^{-5} \quad K_w(T) = 5,236 \times 10^{-13} \quad C_0 := \boxed{0,1}$$

Given

Ввод системы уравнений, описывающих состояние системы, записанных в виде логических операторов:

$$\begin{aligned} &\text{Уравнение, определяющее равновесие диссоциации уксусной кислоты:} \quad \frac{[C_{H^+}][C_{CH_3COO^-}]}{[C_{CH_3COOH}]} = 1,106 \times 10^{-5} \\ &\text{Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидом:} \quad [C_{H^+}][C_{OH^-}] = 5,236 \times 10^{-13} \\ &\text{Уравнение, определяющее материальный баланс:} \quad C_0 = [C_{CH_3COOH}] + [C_{CH_3COO^-}] \\ &\text{Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:} \quad [C_{H^+}] = [C_{CH_3COO^-}] + [C_{OH^-}] \end{aligned}$$

$$\text{Find} \left([C_{H^+}], [C_{CH_3COO^-}], [C_{OH^-}], [C_{CH_3COOH}] \right) \text{float}, 3 \rightarrow \begin{pmatrix} -1,06 \cdot 10^{-3} & 1,05 \cdot 10^{-3} & -5,24 \cdot 10^{-12} \\ -1,06 \cdot 10^{-3} & 1,05 \cdot 10^{-3} & ,100 \\ -4,95 \cdot 10^{-10} & 5,01 \cdot 10^{-10} & -1,00 \\ ,101 & 9,90 \cdot 10^{-2} & -4,73 \cdot 10^{-8} \end{pmatrix}$$

$$[C_{H^+}] := 1,05 \cdot 10^{-3} \quad [C_{CH_3COO^-}] := 1,05 \cdot 10^{-3} \quad [C_{CH_3COOH}] := 9,90 \cdot 10^{-2} \quad [C_{OH^-}] := 5,01 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} := -\log([C_{H^+}]) \quad \text{pH} = 2,979 \quad \alpha := \frac{[C_{CH_3COO^-}]}{C_0} \quad \alpha = 0,011$$

ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТА:

$$\frac{[C_{H^+}][C_{CH_3COO^-}]}{[C_{CH_3COOH}]} = 1,114 \times 10^{-5} \quad [C_{H^+}][C_{OH^-}] = 5,261 \times 10^{-13} \quad [C_{CH_3COOH}] + [C_{CH_3COO^-}] = 0,1$$

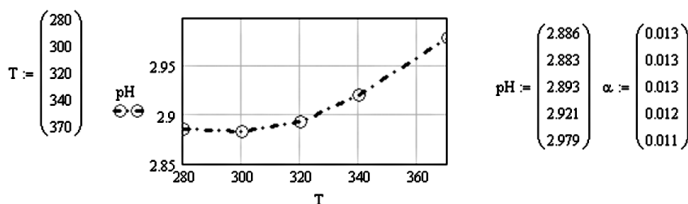


Рис. 1.28

Температурная зависимость pH 0,1М раствора уксусной кислоты

1.5. ИНФОРМАТИВНОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Мы отмечали, что температурные зависимости констант диссоциации слабых кислот могут быть рассчитаны по данным Р. Робинсона, Р. Стокса [13]

$$pK_a(T) = -\log(K_a(T)) = \frac{A_1}{T} - A_2 + A_3 \cdot T$$

или

$$\log(K_a(T)) = -\frac{A_1}{T} + A_2 - A_3 \cdot T.$$

Рис. 1.29 иллюстрирует зависимость константы диссоциации муравьиной кислоты при расчете по экспериментальным данным [13].

Функциональная зависимость константы равновесия от температуры очень информативна: если известна аналитическая температурная зависимость константы равновесия, то можно определить зависимость от температуры всех термодинамических характеристик процесса.

Температурная зависимость константы диссоциации, как и любой константы равновесия, определяется уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\Delta H_d^\circ(T) = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln K_{a,d}(T)}{dT},$$

где ΔH_d° — изменение стандартной энтальпии в процессе диссоциации, $K_{a,d}$ — термодинамическая константа диссоциации. Следовательно, константа диссоциации с увеличением температуры может как возрастать, если $\Delta H_d^\circ > 0$, так и убывать, если $\Delta H_d^\circ < 0$.

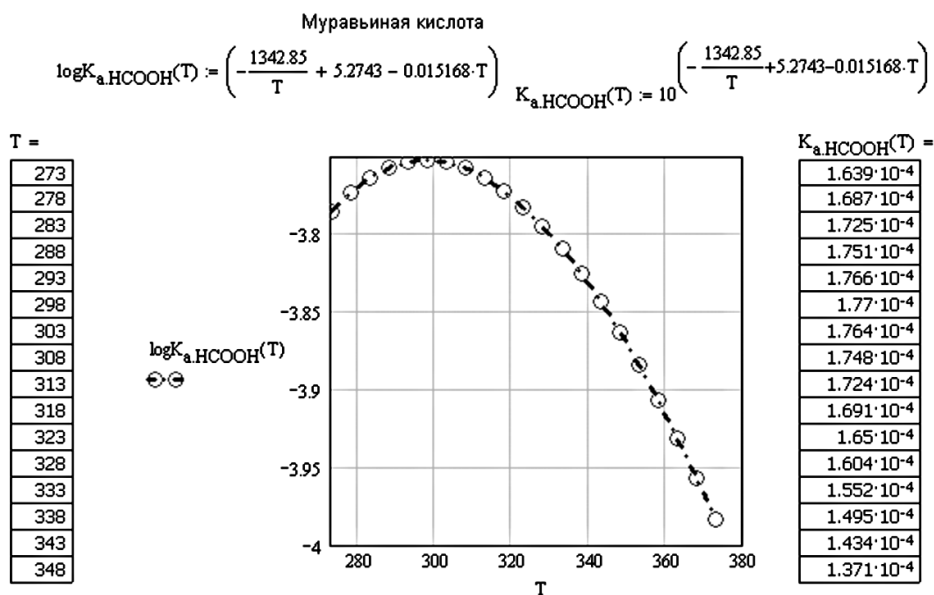


Рис. 1.29

Температурная зависимость константы диссоциации муравьиной кислоты

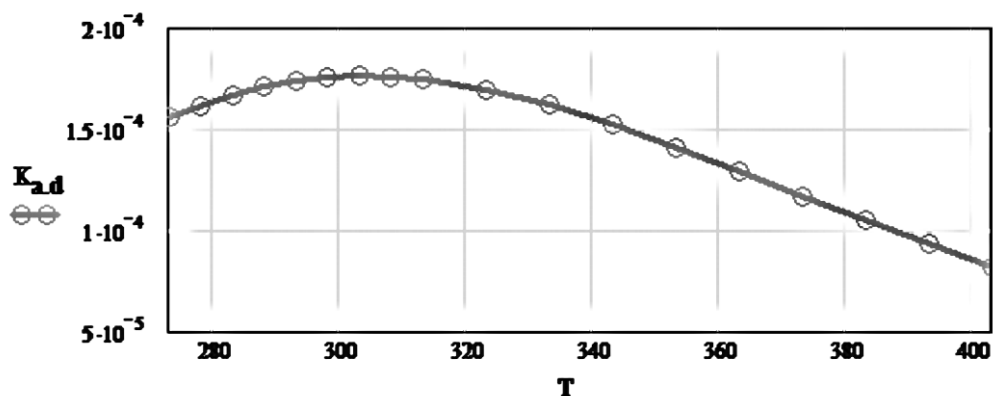


Рис. 1.30

Экспериментальная зависимость константы диссоциации от температуры

Однако могут быть и более «хитрые» зависимости изменения констант диссоциации, например, таких ассоциированных электролитов, как муравьиная и уксусная кислоты в водных растворах (рис. 1.29, 1.30).

Пример 1.11, в котором исследуется температурная зависимость константы диссоциации муравьиной кислоты [15].

Если вы задумались, в чем причина экстремального характера изменения константы диссоциации муравьиной кислоты, то вы на пути к цели, а если с помощью расчетов смогли объяснить причину эффекта, то цель достигнута.

Исследуем зависимость константы равновесия диссоциации муравьиной кислоты от температуры в координатах $\ln K_{ad} - 1/T$ (рис.1.31).

Очевидна нелинейность логарифма константы равновесия от обратной температуры. Следовательно, согласно изобаре Вант-Гоффа, в исследуемой области температур тепловой эффект реакции зависит от температуры.

Тогда зависимость логарифма константы диссоциации от температуры можно описать уравнением:

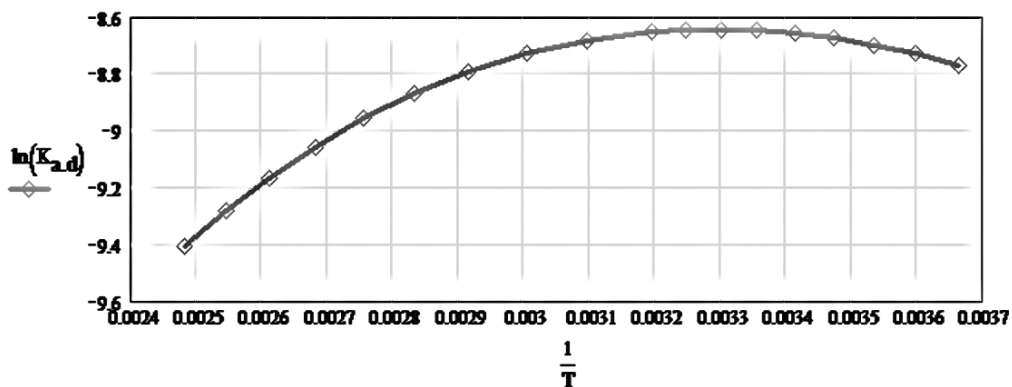


Рис. 1.31

Зависимость логарифма константы диссоциации муравьиной кислоты от обратной температуры

$$\ln K_{a,d} = \frac{\Delta H_0}{R \cdot T} + \frac{\Delta a}{R} \cdot \ln T + \frac{\Delta b}{2 \cdot R} \cdot T - \frac{\Delta c}{2 \cdot R \cdot T^2} + I,$$

где I — константа интегрирования, Δa , Δb и Δc — некоторые коэффициенты.

Инструментарий Mathcad позволяет найти (по экспериментальным данным) функциональную зависимость $\ln K_{a,d}(T)$.

Поскольку известен вид функции $\ln K_{a,d}(T)$, то с помощью встроенной функции $\text{linfit}(x, y, F)$, имеющейся в распоряжении пользователя Mathcad, путем линейной комбинации функций пользователя можно осуществить регрессию [9] функции $\ln K_{a,d}(T)$ и тем самым определить коэффициенты уравнения и постоянную интегрирования (рис. 1.32).

Вывод результата: логарифм константы равновесия исследуемой реакции в зависимости от температуры (рис. 1.33).

Рис. 1.34 иллюстрирует сравнение температурной зависимости экспериментальной $K_{a,d}$ и расчетной K_a константы диссоциации (с учетом зависимости теплового эффекта реакции от T в исследуемом интервале температур).

Найдем зависимость теплового эффекта реакции от температуры процесса:

$$\Delta H^\circ(T) = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln K_a(T)}{dT}.$$

Тогда температурная зависимость теплового эффекта реакции имеет следующий вид (рис. 1.35):

$$T^T =$$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	273	278	283	288	293	298	303	308	313	323

$$\ln(K_{a,d})^T =$$

	0	1	2	3	4	5	6	7
0	-8.77	-8.73	-8.699	-8.676	-8.659	-8.648	-8.644	-8.646

$$Z(T) := \begin{pmatrix} \frac{1}{T} \\ \ln(T) \\ T \\ T^{-2} \\ T^0 \end{pmatrix} \quad C := \text{linfit}(T, \ln(K_{a,d}), Z) \quad C = \begin{pmatrix} -7309 \times 10^3 \\ -23814 \\ 2824 \times 10^{-3} \\ 5055 \times 10^4 \\ 150.136 \end{pmatrix}$$

Вывод результата: аналитическая зависимость логарифма константы равновесия исследуемой реакции от температуры:

$$\ln K_{a,d}(T) = -7309 \times 10^3 \cdot \frac{1}{T} - 23814 \ln(T) + 2824 \times 10^{-3} \cdot T + 5055 \times 10^4 \cdot T^{-2} + 150.136 \cdot T^0$$

Рис. 1.32

Расчет аналитической зависимости $\ln K_a$ муравьиной кислоты от температуры. \ln — обозначение расчетного значения натурального логарифма константы, значение которого отличается от экспериментального \ln

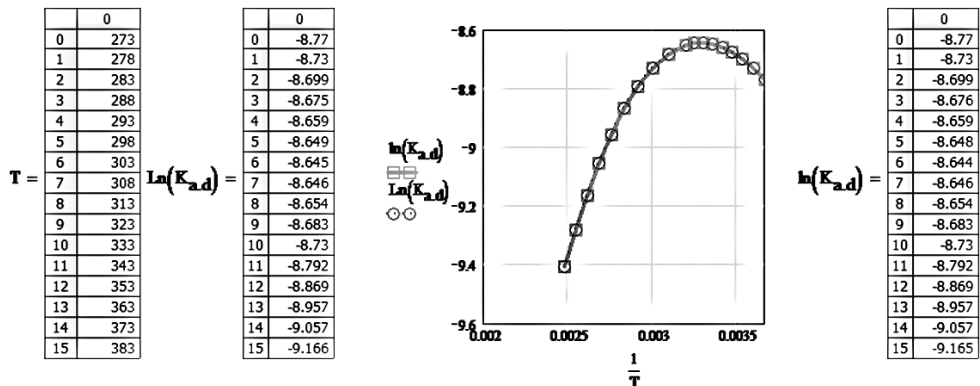


Рис. 1.33

Зависимость логарифма константы диссоциации от обратной температуры. $\ln(K_{a,d})$ — экспериментальные данные, $\ln(K_{a,d})$ — расчетные данные (с учетом зависимости теплового эффекта реакции от T в исследуемом интервале температур)

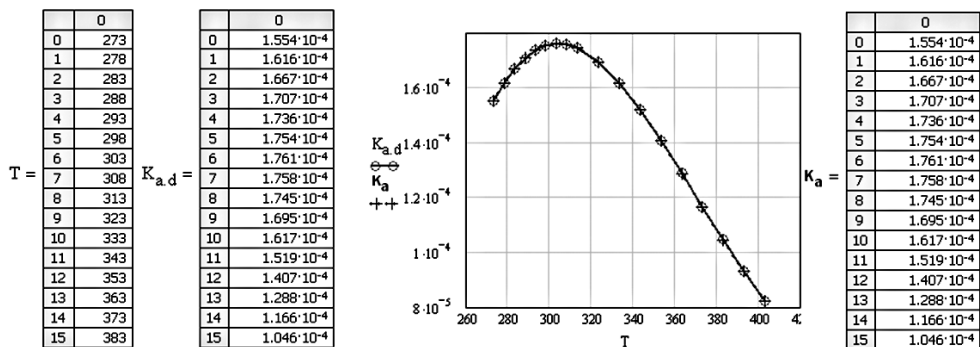


Рис. 1.34

Зависимость константы диссоциации муравьиной кислоты от температуры

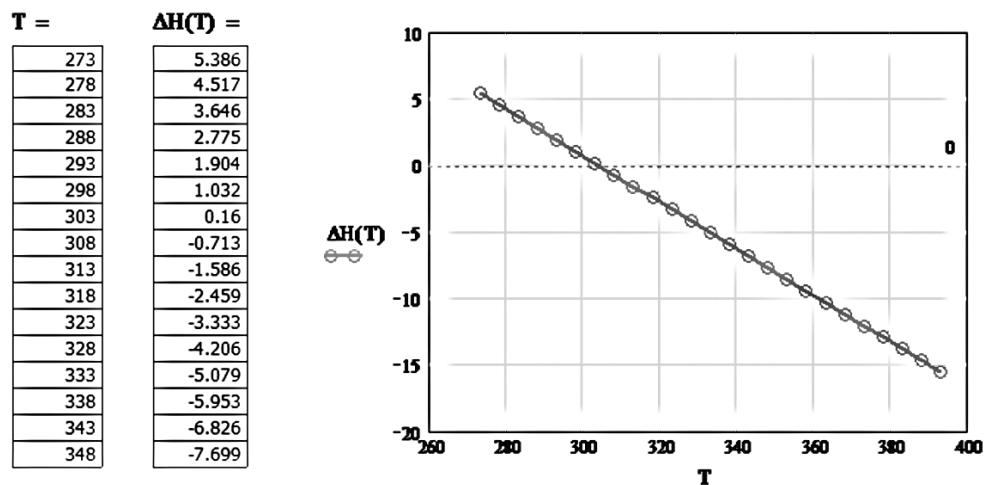


Рис. 1.35

Температурная зависимость теплового эффекта диссоциации муравьиной кислоты

Анализ результатов расчета зависимости теплового эффекта реакции от температуры позволяет выявить причину экстремального характера изменения константы диссоциации муравьиной кислоты от температуры.

Стандартная энтальпия диссоциации муравьиной кислоты уменьшается при повышении температуры. При температурах менее 300 К энтальпия диссоциации положительна, т. е. диссоциация муравьиной кислоты — разрыв связи в молекуле — требует затраты энергии. Однако при $T > 304$ К она становится отрицательной величиной, и этот факт, по мнению авторов [17], требует специального рассмотрения.

В Mathcad для поиска локального экстремума имеются две встроенные функции: Minimize (F, x_1, \dots, x_n) — вектор значений аргументов, при которых функция F достигает минимума, и Maximize (F, x_1, x_2, \dots, x_n) — вектор значений аргументов, при которых функция F достигает максимума:

$$\text{Maximize}(K_a, T) = 303,915, K_a(T) = 1,758 \cdot 10^{-4}.$$

Найденная температурная зависимость константы равновесия исследуемого процесса позволяет определить температурную зависимость стандартного изменения энтропии в исследуемой области температур.

Поскольку стандартное изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ(T) = -R \cdot T \ln(K_{a,d}(T)),$$

$$\Delta S^\circ(T) = \frac{\Delta H^\circ(T) - \Delta G^\circ(T)}{T},$$

то температурная зависимость стандартного изменения энтропии процесса в исследуемой области температур (рис. 1.36):

T = **ΔS(T) =**

273	-53.147
278	-56.303
283	-59.405
288	-62.456
293	-65.456
298	-68.407
303	-71.31
308	-74.167
313	-76.978
318	-79.746
323	-82.471
328	-85.154
333	-87.797
338	-90.4
343	-92.965
348	-95.492

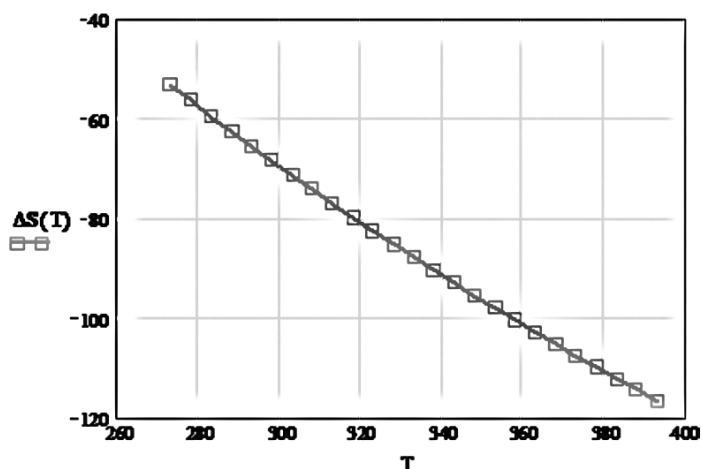


Рис. 1.36

Изменение стандартной энтропии в зависимости от температуры в процессе диссоциации муравьиной кислоты

Отрицательное значение изменения стандартной энтропии, как отмечается в работе [17], свидетельствует о структурировании раствора при диссоциации кислоты:



причем $n + m < k + l$.

И такой процесс сопровождается уменьшением энтропии, поскольку происходит связывание $k + l$ молекул воды.

В [13, с. 310] отмечается, что измерения констант диссоциации при различных температурах позволяют рассмотреть температурный коэффициент теплосодержания, т. е. разность теплоемкостей ионов и недиссоциированных молекул. Найденная функциональная зависимость $K_w(T)$ позволяет не только рассмотреть, но и рассчитать температурную зависимость изменения теплоемкости, и определить аналитическую зависимость изменения теплоемкости в зависимости от температуры (рис. 1.37).

Уравнение, связывающее константу равновесия и изменение стандартной энергии Гиббса, позволяет определить температурную зависимость изменения стандартной энергии Гиббса в ходе реакции (рис. 1.38).

Вы обратили внимание, что во всем температурном интервале изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ > 0$? Напомним:

$$\Delta G_{298}^0 \neq \Delta G_T^0 \neq \Delta G_T!$$

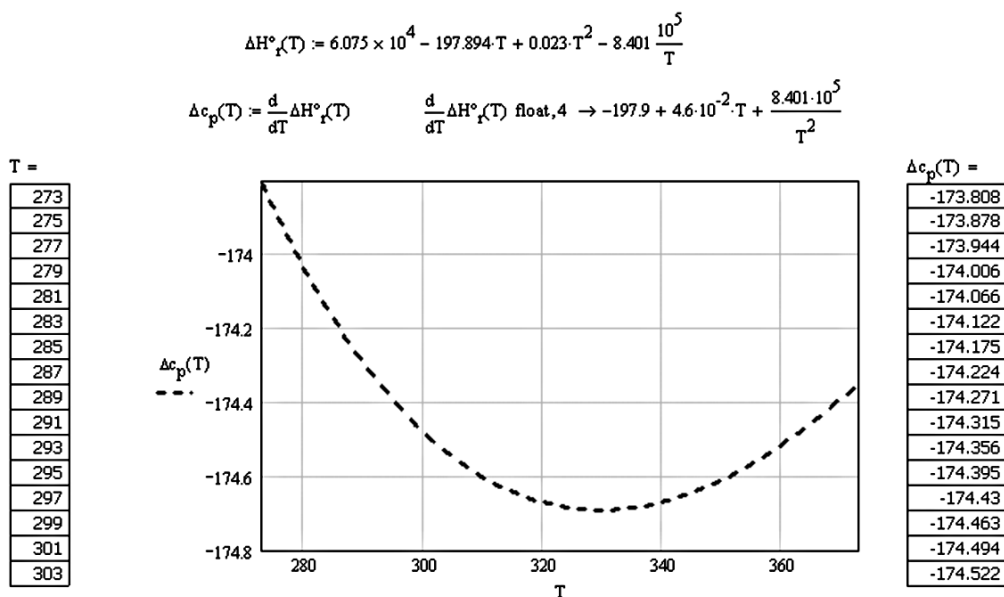


Рис. 1.37

Изменение стандартной теплоемкости в зависимости от температуры в процессе диссоциации муравьиной кислоты

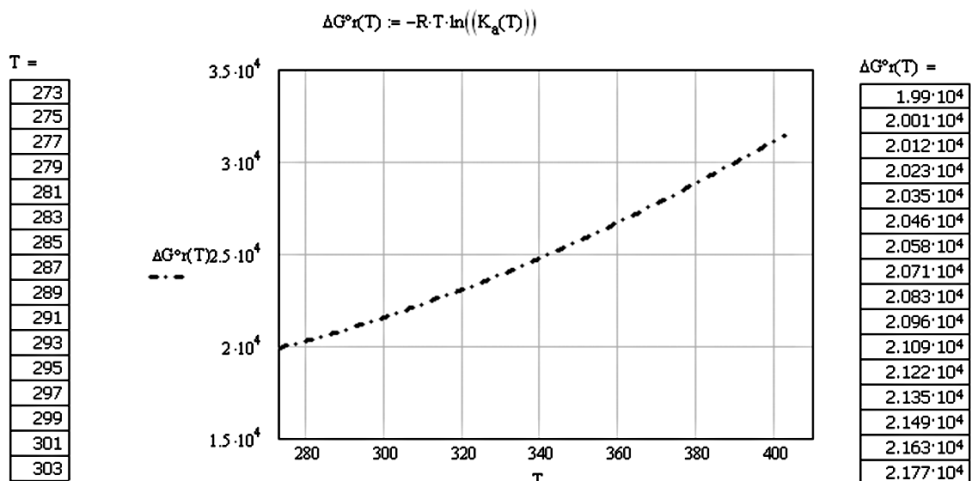


Рис. 1.38

Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры в процессе диссоциации муравьиной кислоты

1.6. ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Равновесие, которое установилось при диссоциации слабого электролита



характеризуется константой равновесия

$$K_a(T) = \frac{a_{\text{Kt}^+} \cdot a_{\text{An}^-}}{a_{\text{KtAn}}},$$

где a_{Kt^+} , a_{An^-} — активности катиона и аниона, учитывающие ион-ионные взаимодействия в растворе.

Термодинамическая константа равновесия зависит только от природы электролита, природы растворителя и от температуры, поскольку определяется как

$$-\Delta_r G^{\circ}(T) = R \cdot T \cdot \ln K_a(T),$$

где $\Delta_r G^{\circ}(T)$ — стандартное изменение энергии Гиббса в процессе реакции диссоциации.

Если ион-ионными взаимодействиями в растворе можно пренебречь, то есть, если можно рассматривать систему как идеальную, то

$$K_a(T) = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]}, \quad (1.7)$$

где $[\text{Kt}^+]$, $[\text{An}^-]$, $[\text{KtAn}]$ — равновесные относительные молярные концентрации катиона, аниона и молекул слабого электролита.

В теории Дебая–Хюккеля ионы отождествляются с материальными точками, т. е. предполагается, что размером ионов по сравнению с расстояниями между ними можно пренебречь и что взаимодействие между ионами определяется только кулоновским взаимодействием.

Для учета взаимодействия между ионами в реальном растворе вводится понятие **активности** a и **коэффициента активности** γ .

Активность — безразмерная величина, определяемая для отдельного иона как произведение коэффициента активности γ на концентрацию:

$$a_i = \gamma_i \cdot \bar{C}, \quad (1.8)$$

где \bar{C} — относительная по отношению к единичной моляльная или молярная концентрация.

Коэффициент активности γ учитывает ион-ионные взаимодействия в растворе, характеризует работу переноса иона из идеального раствора в реальный.

Экспериментально определить активности и коэффициенты активности отдельных ионов невозможно. Но можно определить активности и коэффициенты активности электролитов. Поэтому вводят понятие средней активности, которая определяется как

$$a_{\pm} = {}^{v_+ + v_-} \sqrt{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}} \quad (1.9)$$

и среднего коэффициента активности

$$\gamma_{\pm} = {}^{v_+ + v_-} \sqrt{\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-}}, \quad (1.10)$$

где v_+ , v_- — число молей, а γ_+ , γ_- — коэффициенты активности катионов и анионов, соответственно.

Тогда для бинарного электролита типа KtAn

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} \quad \text{и} \quad \gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}, \quad (1.11)$$

где γ_{\pm} — средний коэффициент активности, определяемый как среднее геометрическое индивидуальных коэффициентов активности.

В достаточно широком диапазоне концентраций коэффициенты активности электролитов зависят от концентрации, заряда и природы ионов, определяющих ион-ионное взаимодействие, что иллюстрирует рис. 1.39–1.40.

При бесконечном разбавлении ионы удалены друг от друга на большие расстояния, поэтому взаимодействие между ними очень мало. Естественно, что при таких очень низких концентрациях, когда взаимодействие между ионами исчезающее мало, систему можно считать идеальной, коэффициент активности стремится к единице:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \gamma_{C \rightarrow 0} = 1$$

и активность численно равна концентрации (рис. 1.40).

Отклонение коэффициента активности от единицы в ту или другую сторону говорит об отклонении системы от идеальности. Предсказать, как будет себя вести коэффициент активности при изменении концентрации, весьма затруднительно. Например, Антропов [18] считает, что по мере увеличения концентрации ионы сближаются, между ними возникают силы взаимодействия — в первую очередь

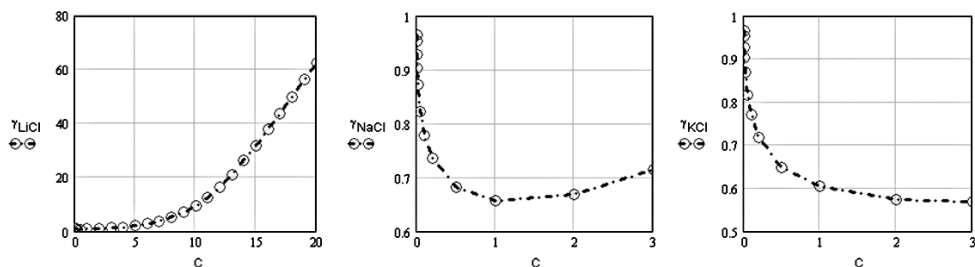


Рис. 1.39

Экспериментальные γ значения средних коэффициентов активности некоторых солей в зависимости от моляльной концентрации

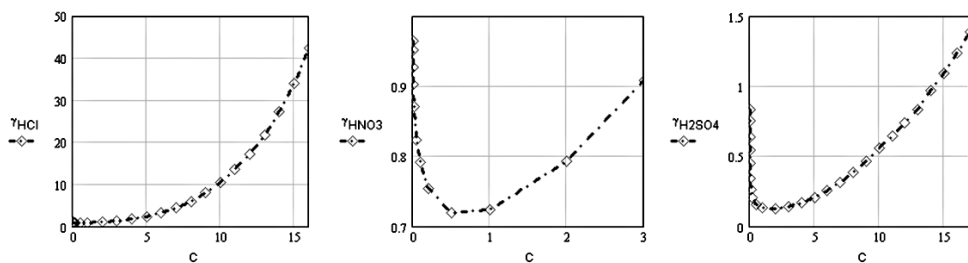


Рис. 1.40

Экспериментальные γ значения средних коэффициентов активности некоторых кислот в зависимости от моляльной концентрации

силы притяжения, и коэффициент активности уменьшается. При дальнейшем повышении концентрации, при дальнейшем сближении ионов наряду с силами притяжения начинают проявлять себя и силы отталкивания, и при некоторой концентрации они могут уравновеситься, коэффициент активности снова станет равен единице, и — даже при значительных концентрациях — система ведет себя как идеальная.

Глубина минимума и его положение зависят от природы электролита.

При дальнейшем увеличении концентрации преобладающими становятся силы отталкивания, и коэффициент активности может принимать значения больше единицы (рис. 1. 41).

Поскольку экспериментально определить активность, а следовательно, и коэффициент активности отдельных ионов невозможно, уравнения, используемые для нахождения активностей, содержат произведение активностей всех ионов, содержащихся в растворе.

Основные положения теории растворов были сформулированы в 1923 году Питером Дебаем и Эрихом Хюккелем.

Подробно теория Дебая–Хюккеля, допущения, вывод уравнений и расчетные соотношения излагаются в [13, 18]. Отметим здесь только те допущения, которые позволяют определить ограничения при применении соотношений, вытекающих из теории.

1. В теории Дебая–Хюккеля предполагается, что распределение ионов вокруг любого центрального иона подчиняется статистике Максвелла–Больцмана.

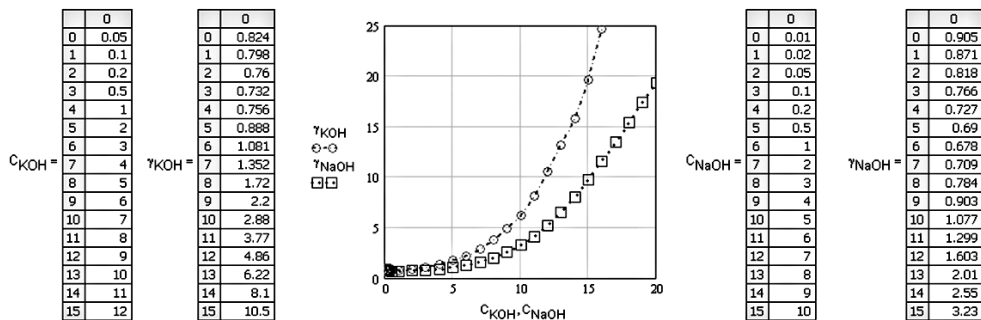


Рис. 1.41

Экспериментальные значения γ средних коэффициентов активности некоторых щелочей в зависимости от моляльной концентрации

Однако убедительных доказательств о применимости классической статистики к совокупности заряженных частиц нет.

2. В теории Дебая–Хюккеля ионы отождествляются с материальными точками, т. е. предполагается, что размером ионов по сравнению с расстояниями между ними можно пренебречь. Очевидно, что такое допущение применимо только для очень разбавленных растворов

3. В теории Дебая–Хюккеля предполагается, что взаимодействие между ионами определяется только кулоновским взаимодействием и не учитывается Ван-дер-Ваальсово взаимодействие при увеличении концентрации. Кроме того, при увеличении концентрации размеры ионной атмосферы становятся соизмеримыми с размерами ионов.

4. В теории Дебая–Хюккеля принимается, что диэлектрическая постоянная раствора и чистого растворителя равны. Очевидно, что для концентрированных растворов необходимо учитывать изменение диэлектрической постоянной при изменении концентрации раствора.

Теория Дебая–Хюккеля приводит к соотношению, позволяющему рассчитать коэффициент активности при очень низких концентрациях (предельный закон Дебая–Хюккеля):

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_{+} \cdot z_{-}| \cdot A \cdot \sqrt{I(C)}, \quad (1.12)$$

где I — ионная сила раствора, определяемая согласно Г. Льюису как

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n n_i \cdot z_i^2, \quad (1.13)$$

где n_i — число различных видов ионов в растворе, z_i — заряд ионов.

Подстановка численных значений приводит для бинарного 1-1-валентного электролита в водном растворе при 298 К к соотношению

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{I(C)}, \quad (1.14)$$

которое согласуется с более ранними выводами Льюиса: *средний коэффициент активности разбавленных растворов электролитов при одинаковой ионной силе раствора не зависит от природы электролита.*

Из (1.13) следует, что ионная сила раствора пропорциональна концентрации. Тогда графически зависимость (1.14) в координатах $\log \gamma$ — \sqrt{C} линейна.

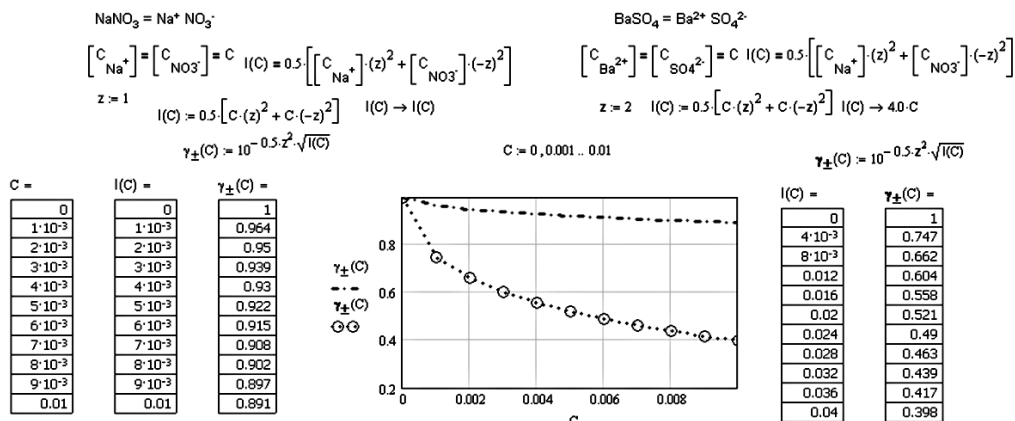


Рис. 1.42

Расчет ионной силы раствора $I(\text{C})$ и коэффициентов активности бинарных электролитов вида NaNO_3 и BaSO_4 по предельному закону Дебая–Хюккеля

Рис. 1.42 иллюстрирует расчет ионной силы раствора $I(\text{C})$ и коэффициентов активности бинарных электролитов вида NaNO_3 и BaSO_4 по предельному закону Дебая–Хюккеля (1.14).

Пример 1.13, в котором исследуется применимость соотношения (1.14) на примере расчета средних ионных коэффициентов активности KCl в водном растворе (рис. 1.43).

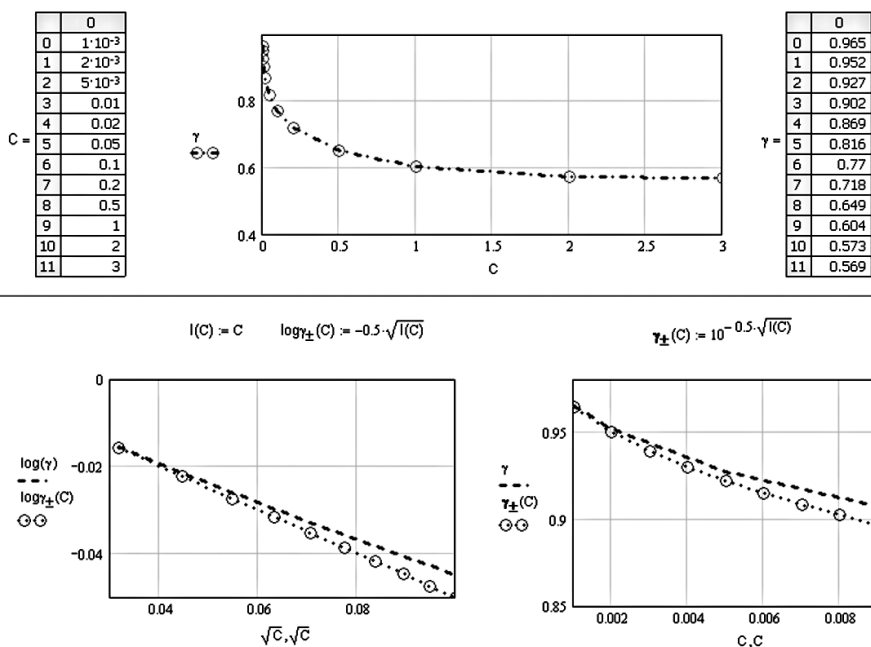


Рис. 1.43

Средние ионные коэффициенты активности KCl в водном растворе при 298 К в зависимости от моляльности (моль/кг воды)

Подчеркнем еще раз: теория Дебая–Хюккеля и предельный закон для расчетов коэффициента активности (1.12) применимы лишь для очень разбавленных растворов.

При увеличении ионной силы раствора для расчета коэффициента активности может быть применено уравнение расширенного закона теории Дебая–Хюккеля

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ \cdot z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I(C_m)}}{1 + B \cdot \sqrt{I(C_m)}}$$

или

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I(C)}}{1 + 3,3 \cdot \alpha_A \cdot \sqrt{I(C)}},$$

где α_A — эффективный диаметр гидратированного иона в нанометрах (табл. II), 3,3 — константа для водных растворов при 298 К.

Т а б л и ц а I I

Эффективный диаметр некоторых катионов и анионов [19]

Ион	Эффективный диаметр, нм
H_3O^+	0,9
Li^+	0,6
$\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{HSO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,45
$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{SCN}^-, \text{HS}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{MnO}_4^-$	0,35
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$	0,3
$\text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+$	0,25
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	0,8
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	0,6
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2+}$	0,5
$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$	0,45
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_2^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$	0,40
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	0,9
$\text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0,4
$\text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	1,1
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,5

Для приближенных расчетов коэффициентов активности в водных растворах (H_2O , 25°C : $A = 0,509$, $B = 1$, $C = 0,2$) используют следующие соотношения:

- разбавленные растворы ($I \leq 10^{-3}$)

$$\lg \gamma = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}; \quad (1.14)$$

- умеренно концентрированные растворы $10^{-3} < I < 10^{-1}$

$$\lg \gamma = -\frac{0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}; \quad (1.15)$$

- концентрированные растворы $0,1 < I < 1$

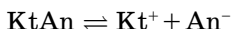
$$\lg \gamma = -\frac{0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + I} + 0,2 \cdot I. \quad (1.16)$$

Пример 1.14, в котором исследуется применимость приближений теории Дебая–Хюккеля при расчете коэффициента активности раствора соляной кислоты, для которой имеются справочные данные в широком диапазоне концентраций.

В [9] отмечается, что в уравнении третьего приближения теории Дебая–Хюккеля константа C лишена определенного физического смысла, однако эмпирическим подбором константы можно описать экспериментальные данные по коэффициентам активности до моляльных концентраций $m = 1 - 2$. Возможности Mathcad позволяют описать экспериментальные данные, определить эмпирические константы, однако их значения не получают теоретического обоснования. И, что важно, возможности компьютерной математики позволяют наглядно проследить за этим (рис. 1.44).

Влияние ион-ионного взаимодействия необходимо учитывать и при расчете равновесий в растворах слабых электролитов.

При диссоциации слабого электролита



термодинамическая константа равновесия (термодинамическая константа диссоциации):

$$K_a(T) = \frac{a_{\text{Kt}^+} \cdot a_{\text{An}^-}}{a_{\text{KtAn}}}.$$

Но активности исходного вещества и продуктов диссоциации можно выразить через концентрации и коэффициенты активности:

$$a_{\text{Kt}^+} = [\text{Kt}^+] \cdot \gamma_+; \quad a_{\text{An}^-} = [\text{An}^-] \cdot \gamma_-; \quad a_{\text{KtAn}} = [\text{KtAn}] \cdot \gamma_{\text{KtAn}}.$$

Тогда термодинамическая константа диссоциации:

$$K_a(T) = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot \gamma_+ \cdot [\text{An}^-] \cdot \gamma_-}{[\text{KtAn}] \cdot \gamma_{\text{KtAn}}}.$$

Коэффициент активности γ_{KtAn} незаряженных частиц равен единице, поскольку по теории Дебая–Хюккеля отклонение коэффициента активности от единицы обусловлено кулоновским взаимодействием между ионами. Тогда:

$$A := 0.509 \quad B := 1.7 \quad C := 0.121$$

$$\log \gamma_{\pm}(C_m) := \frac{-|z_A \cdot z_B| \cdot A \cdot J(C_m)^{0.5}}{1 + B \cdot J(C_m)^{0.5}} + C \cdot J(C_m)$$

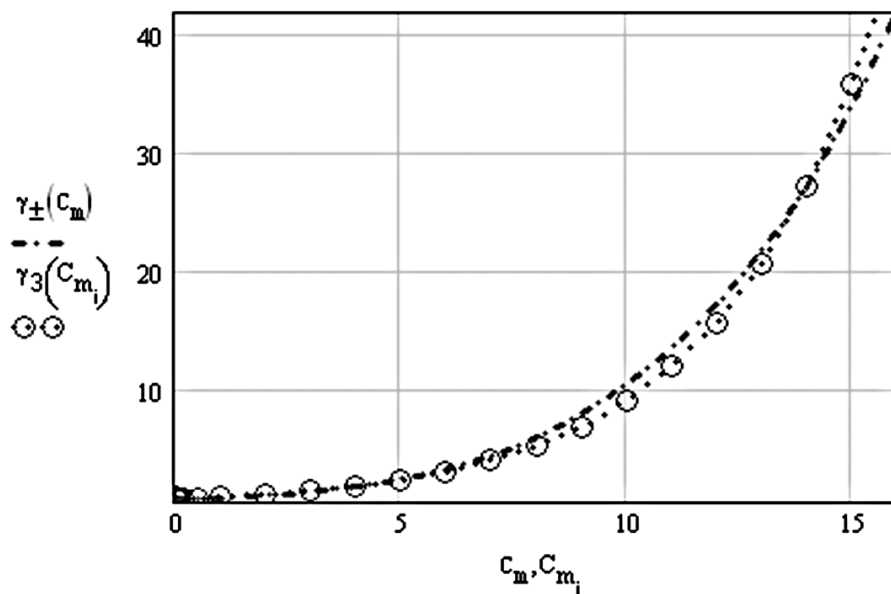
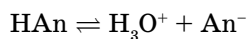


Рис. 1.44

Зависимость среднего коэффициента активности водного раствора HCl при $298\ K$ в диапазоне изменения моляльности раствора $0-16\ m$.
 $\gamma_{\pm}(C_m)$ — экспериментальные значения, $\gamma_{\pm}(C_m)$ — рассчитано согласно третьему приближению теории Дебая-Хюккеля.

$$K_a(T) = \frac{[Kt^+] \cdot [An^-]}{[KtAn]} \gamma_{\pm}^2.$$

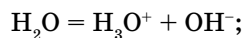
В частности, при диссоциации слабой кислоты



1) уравнение, характеризующее равновесие процесса диссоциации:

$$K_a(T) = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]} \cdot \gamma_{\pm}^2;$$

2) уравнение, характеризующее равновесие процесса



$$K_{a,\text{CHCl}_2\text{COOH}} := 3.32 \cdot 10^{-2} \quad K_w := 10^{-14} \quad C_0 := 0.08$$

Given

Ввод системы уравнений, описывающих состояние системы, записанных в виде логических операторов:

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации дихлоруксусной кислоты:

$$\frac{[C_{\text{H}^+}] \cdot [C_{\text{CHCl}_2\text{COO}^-}] \cdot \gamma_{\pm}^2}{[C_{\text{CHCl}_2\text{COOH}}]} = K_{a,\text{CHCl}_2\text{COOH}}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксила:

$$[C_{\text{H}^+}] \cdot [C_{\text{OH}^-}] \cdot \gamma_{\pm}^2 = K_w$$

Уравнение, определяющее коэффициент активности по Дебаю - Хюккелю:

$$\log(\gamma_{\pm}) = -0.5 \cdot \sqrt{[C_{\text{H}^+}]}$$

Уравнение, определяющее материальный баланс

$$C_0 = [C_{\text{CHCl}_2\text{COOH}}] + [C_{\text{CHCl}_2\text{COO}^-}]$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[C_{\text{H}^+}] = [C_{\text{CHCl}_2\text{COO}^-}] + [C_{\text{OH}^-}]$$

$$\text{Find}([C_{\text{H}^+}], \gamma_{\pm}, [C_{\text{CHCl}_2\text{COO}^-}], [C_{\text{OH}^-}], [C_{\text{CHCl}_2\text{COOH}}]) \text{ float, 3} \rightarrow \begin{pmatrix} 4.40 \cdot 10^{-2} \\ .785 \\ 4.40 \cdot 10^{-2} \\ 3.68 \cdot 10^{-13} \\ 3.60 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix}$$

Рис. 1.45

Расчет равновесных концентраций и коэффициента активности в процессе диссоциации дихлоруксусной кислоты при 298 K

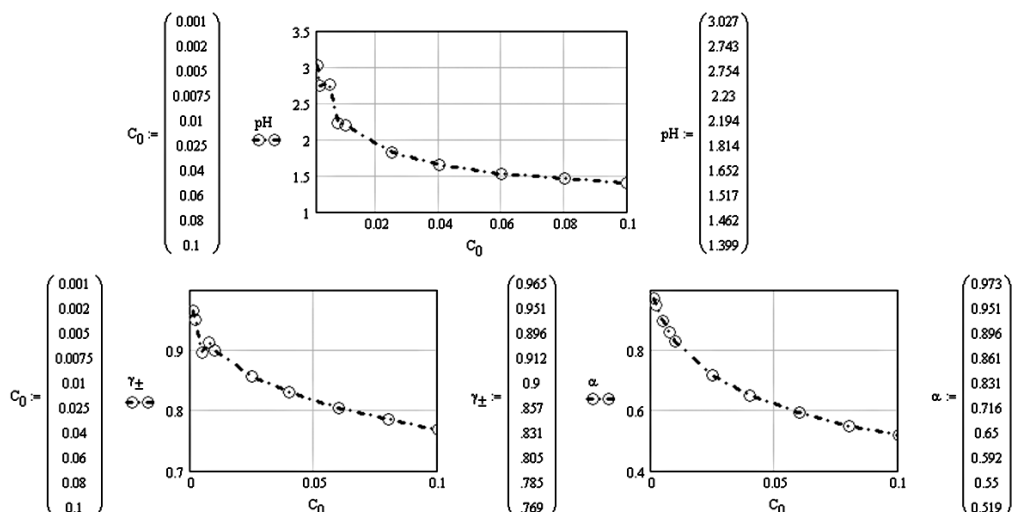


Рис. 1.46

Зависимость pH, степени диссоциации и коэффициента активности от концентрации дихлоруксусной кислоты при 298 K

$$K_w(T) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-};$$

3) уравнение, характеризующее электронейтральность раствора:

$$[\text{H}^+] \cdot Z_{\text{H}}^+ + [\text{An}^-] \cdot Z_{\text{An}}^- + [\text{OH}^-] \cdot Z_{\text{OH}}^- = 0;$$

4) уравнение, характеризующее закон сохранения:

$$C_0 = [\text{HAn}] + [\text{An}^-];$$

5) уравнение, определяющее коэффициент активности (для разбавленных растворов, подчиняющихся теории Дебая–Хюккеля):

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{I(C)}.$$

Таким образом, расчет равновесных концентраций сводится к решению системы пяти уравнений с пятью неизвестными.

Пример 1.14, в котором определены равновесные концентрации, степень диссоциации дихлоруксусной кислоты и pH водного раствора при 298 К (рис. 1.45, 1.46).

1.7. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ НА pH РАСТВОРА СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

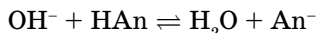
Растворы, содержащие слабую кислоту HAn, обратимо диссоциирующую по уравнению



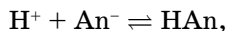
и ее соль KtAn, распадающуюся на ионы практически нацело:



обладают буферными свойствами. Такие растворы сохраняют (или, по крайней мере, стремятся сохранить) pH постоянным не только при добавлении щелочи, вызывающей реакцию:

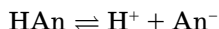


или кислоты, при добавлении которой протекает реакция:



но и при умеренном (насколько умеренном?) разбавлении их водой.

Качественно оценить влияние соли, содержащей одноименные с кислотой ионы, на pH раствора можно на основании принципа Ле Шателье: увеличение концентрации соли, т. е. увеличение концентрации ионов An^- , вызывает смещение равновесия реакции



в сторону, обратную диссоциации, что должно привести к уменьшению концентрации ионов водорода, а следовательно, к увеличению pH раствора.

Действительно, как показано, например, в [11, 20], в допущении равенства равновесной концентрации аниона соли и ее концентрации в растворе

$$[\text{An}^-] = C_{\text{KtAn}}$$

(поскольку сильный электролит диссоциирует полностью) и равенства недиссоциированной кислоты в ее исходной концентрации

$$[\text{HAn}] = C_{0 \text{ HAn}}$$

(поскольку доля диссоциированной кислоты мала), считая, что концентрация ионов водорода $[\text{H}^+]$ много меньше и концентрации кислоты

$$[\text{H}^+] \ll C_{0 \text{ HAn}},$$

и концентрации соли

$$[\text{H}^+] \ll C_{\text{KtAn}}, \quad (1.16)$$

концентрация ионов водорода равна

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAn}} \frac{C_{\text{HAn}}}{C_{\text{KtAn}}}$$

и pH раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HAn}} + \lg \frac{C_{\text{HAn}}}{C_{\text{KtAn}}}. \quad (1.17)$$

При таких же допущениях концентрация ионов водорода в буферном растворе слабого основания и его соли равна

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_{\text{KtOH}}} \frac{C_{\text{KtAn}}}{C_{\text{KtOH}}}.$$

Разумеется, что при равенстве концентраций кислоты и ее соли pH раствора не зависит от разбавления:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HAn}}. \quad (1.18)$$

Аналогично, pH раствора слабого основания и его соли:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_{\text{KtOH}}.$$

Однако полученные соотношения не позволяют определить *умеренность разбавления*, при котором сохраняется постоянство значения pH.

Попытки найти аналитическую зависимость концентрации ионов водорода от концентрации кислоты и ее соли наталкивались на определенные расчетные трудности.

Так, в [13, с. 464] приведено соотношение, связывающее концентрацию ионов водорода C_{H^+} с концентрациями соли C_s , слабой кислоты C_0 и ее константы диссоциации $K_{a,\text{HAn}}$ — в приближении идеальности системы:

$$\frac{C_0 + C_s}{1 + \frac{C_{\text{H}^+}}{K_{a,\text{HAn}}}} + \frac{K_w}{C_{\text{H}^+}} - C_{\text{H}^+} = C_s. \quad (1.19)$$

Уравнение получено путем исключения C_{HAn} , C_{An}^- и C_{OH}^- в приведенных выше уравнениях. Отмечается, что полученное уравнение может быть с большим трудом решено для концентрации ионов водорода, соответствующей стехиометрическим концентрациям добавленной соли и кислоты. Такое утверждение не должно вызывать снисходительной усмешки: книга издана в далеком 1967 году (перевод со 2-го английского издания 1961 года), когда не существовало даже термина «компьютерная математика».

Покажем решение этого уравнения на примере раствора уксусной кислоты и ее натриевой соли.

Пример 1.15, в котором рассчитан pH раствора смеси уксусной кислоты и ее натриевой соли.

Ввод термодинамической константы диссоциации уксусной кислоты при 298K:

$$K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} := \boxed{0.00001754} \quad K_w := 10^{-14}$$

Ввод концентрации, моль/л, уксусной кислоты: $C_0 := 0.1$

Ввод концентрации, моль/л, соли: $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} := 0.1$

Given

$$\left(\frac{C_0 + C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{1 + \frac{[C_{\text{H}^+}]}{K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}}}} + \frac{K_w}{[C_{\text{H}^+}]} \right) - [C_{\text{H}^+}] = C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$$

Вывод результата - символьное решение уравнения:

$$\text{Find}([C_{\text{H}^+}]) \text{ float, 3} \rightarrow (-.100 \quad -1.00 \cdot 10^{-13} \quad 1.75 \cdot 10^{-5}) \quad [C_{\text{H}^+}] := 1.75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} := -\log([C_{\text{H}^+}])$$

И pH раствора - по прежнему, считая систему идеальной: $\text{pH} = 4.76$

Рис. 1.47

Расчет раствора 0,1 М уксусной кислоты и ацетата натрия от концентрации, моль/л, соли в предположении идеальности системы

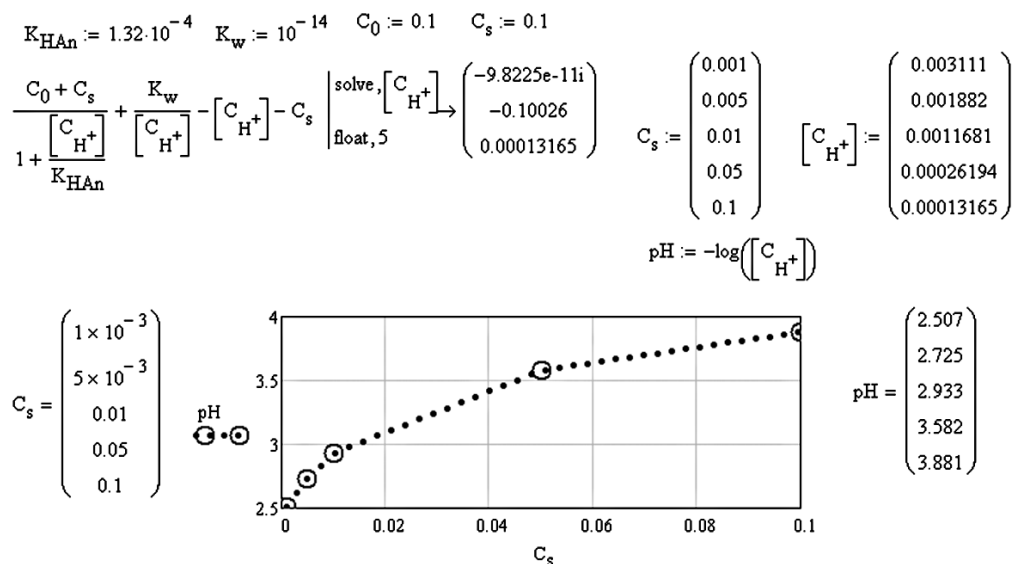


Рис. 1.48

Расчет pH раствора 0,1 М монохлоруксусной кислоты и ее натриевой соли от концентрации, моль/л, соли в предположении идеальности системы

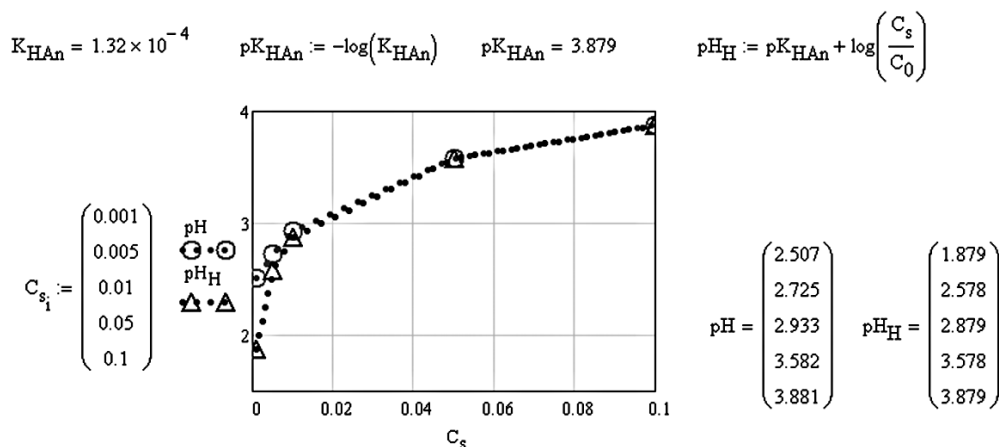


Рис. 1.49

pH раствора 0,1 М монохлоруксусной кислоты и ее натриевой соли в зависимости от концентрации, моль/л, соли в предположении идеальности системы

В [21] отмечается, что допущения

$$[H^+] \ll C_{0\text{ HAn}} \text{ и } [H^+] \ll C_{\text{KtAn}}$$

оказываются неправомерными, если кислота или основания достаточно сильны или их концентрации малы. Очевидно, тогда уравнения (1.17–1.18), полученные при таких допущениях, также неправомерны.

Здесь же [21, с. 147], полученное с учетом автопротолиза воды, приводится уравнение, определяющее концентрацию ионов водорода в буферном растворе:

$$[H^+] = \frac{c_{\text{HAn}} - [H^+] + [OH^-]}{c_{\text{An}^-} - [OH^-] + [H^+]}. \quad (1.20)$$

Выразив в уравнении (1.20) концентрацию ионов гидроксила через константу воды K_w :

$$[H^+] = \frac{c_{\text{HAn}} - [H^+] + \left[\frac{K_w}{[H^+]} \right]}{c_{\text{An}^-} - \left[\frac{K_w}{[H^+]} \right] + [H^+]},$$

можно, как отмечается в [21, с. 147], решить полученное кубическое уравнение относительно $[H^+]$ и тем самым определить pH раствора.

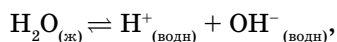
Однако, по мнению авторов, уравнение (1.20) не учитывает природу рассматриваемой системы: pH *любого* буферного раствора при заданных значениях концентрации кислоты и соли одинаков.

Средства компьютерной математики позволяют проследить влияние разбавления раствора на величину pH, определить равновесные концентрации компонентов системы, исследовать влияние природы рассматриваемой системы на зависимость pH раствора от концентрации компонентов или их соотношения.

Как уже отмечалось, к решению задачи определения равновесного состава можно подойти, построив систему уравнений, описывающих поведения исследуемой системы, что с точки зрения понимания процессов, по нашему мнению, методологически более целесообразно. Если процессы известны и понятны, если ясны границы приближений, то можно воспользоваться и приближенными методами.

Рассмотрим количественный расчет равновесного состава раствора, содержащего слабый электролит и его соль.

Известно, что в любом водном растворе устанавливается равновесие



которое характеризуется термодинамической константой воды:

$$K_w(T) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

Диссоциация слабого электролита также характеризуется константой равновесия

$$K_a(T) = \frac{a_{\text{Kt}^+} \cdot a_{\text{An}^-}}{a_{\text{KtAn}}},$$

где a_{Kt^+} , a_{An^-} — активности катиона и аниона, учитывающие ион-ионные взаимодействия в растворе.

Но

$$a_{\text{Kt}^+} = C_{\text{Kt}^+} \cdot \gamma_+, \quad a_{\text{An}^-} = C_{\text{An}^-} \cdot \gamma_-$$

и

$$a_{\text{KtAn}} = C_{\text{KtAn}} \cdot \gamma_{\text{KtAn}},$$

где γ_+ , γ_- , γ_{KtAn} — коэффициенты активности катиона, аниона и непродиссоциированных молекул.

Тогда

$$K_a = \frac{C_{\text{Kt}^+} \cdot \gamma_+ \cdot C_{\text{An}^-} \cdot \gamma_-}{C_{\text{KtAn}} \cdot \gamma_{\text{KtAn}}} = \frac{C_{\text{Kt}^+} \cdot C_{\text{An}^-}}{C_{\text{KtAn}}} \cdot \frac{\gamma_+ \cdot \gamma_-}{\gamma_{\text{KtAn}}}.$$

Поскольку для незаряженных частиц $\gamma_{\text{KtAn}} = 1$, то

$$K_a = \frac{C_{\text{Kt}^+} \cdot C_{\text{An}^-}}{C_{\text{KtAn}}} \cdot \gamma_{\pm}^2.$$

В растворах, к которым применим предельный закон теории Дебая–Хюккеля

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{I(C)}$$

или расширенный закон теории Дебая–Хюккеля (1.16)

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,5 \cdot \sqrt{I}},$$

где I — ионная сила раствора:

$$I = 0,5 \cdot (C_{\text{H}^+} \cdot z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Kt}^+} \cdot z_{\text{Kt}^+}^2 + C_{\text{An}^-} \cdot z_{\text{An}^-}^2 + C_{\text{OH}^-} \cdot z_{\text{OH}^-}^2),$$

где z — заряд иона.

Таким образом, расчет равновесных концентраций сводится к решению системы шести уравнений с шестью неизвестными.

Пример 1.16, в котором исследуется зависимость рН раствора 0,1 М уксусной кислоты и ацетата натрия от концентрации, моль/л, соли в предположении применимости предельного закона Дебая–Хюккеля (рис. 1.50–1.52).

Расчеты показывают, что приближения

$$[\text{An}^-] = C_{\text{KtAn}}$$

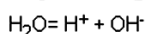
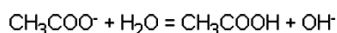
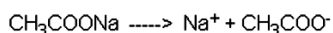
и

$$[\text{HAn}] = C_{0 \text{ HAn}}$$

справедливы даже при десятикратном разбавлении и лишь незначительно отличаются при дальнейшем уменьшении концентрации.

Проведенное исследование свидетельствует, что при разбавлении раствора в 50 раз значение рН изменяется всего на 0,1 единицы.

Химическая модель системы: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$



Константы диссоциации и константа воды при 298K:

$$K_d := 1.752 \cdot 10^{-5} \quad K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad C_k := 0.025 \quad C_{\text{CH}_3\text{COONa}} := C_k \quad [C_{\text{Na}^+}] := C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$$

Начальные значения :

$$[C_{\text{H}^+}] := 2.00 \times 10^{-5} \quad [C_{\text{HAcn}}] := 1.0 \cdot 10^{-2} \quad [C_{\text{Acn}^-}] := 0.05 \quad [C_{\text{OH}^-}] := 5.0 \cdot 10^{-10} \quad I := 0.025 \quad \gamma := 0.9$$

Математическая модель системы:

Given

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации кислоты

$$\frac{[C_{\text{H}^+}] \cdot [C_{\text{Acn}^-}] \cdot \gamma^2}{[C_{\text{HAcn}}]} = K_d \quad \text{HAcn-CH}_3\text{COOH}$$

Уравнение, определяющее равновесие реакции гидролиза :

$$\frac{[C_{\text{OH}^-}] \cdot [C_{\text{HAcn}}]}{[C_{\text{Acn}^-}]} = \frac{K_w}{K_d}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидом:

$$[C_{\text{H}^+}] \cdot [C_{\text{OH}^-}] \cdot \gamma^2 = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[C_{\text{H}^+}] + [C_{\text{Na}^+}] = [C_{\text{Acn}^-}] + [C_{\text{OH}^-}]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$C_k + C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = [C_{\text{HAcn}}] + [C_{\text{Acn}^-}]$$

Уравнение, определяющее ионную силу раствора:

$$I - 0.5 \cdot ([C_{\text{H}^+}] + [C_{\text{Na}^+}] + [C_{\text{Acn}^-}] + [C_{\text{OH}^-}]) = 0$$

Уравнение, определяющее коэффициент активности по Дебаю - Хюккелю:

$$\gamma = 10^{-\frac{0.509 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}}}$$

$$\text{Find}([C_{\text{H}^+}], [C_{\text{Acn}^-}], [C_{\text{HAcn}}], [C_{\text{OH}^-}], I, \gamma)^T = (2.3598 \times 10^{-5} \quad 0.025 \quad 0.025 \quad 5.7185 \times 10^{-10} \quad 0.025 \quad 0.8608)$$

$$[C_{\text{H}^+}] := 2.3598 \times 10^{-5} \quad \gamma := 0.8608 \quad [a_{\text{H}^+}] := \gamma \cdot [C_{\text{H}^+}] \quad \text{pH} := -\log([a_{\text{H}^+}]) \quad \text{pH} = 4.692$$

Рис. 1.50

Расчет равновесного состава и pH раствора уксусной кислоты и ацетата натрия при концентрации, моль/л, соли и кислоты 0,1 М

Однако, если кислота или основания достаточно сильны, ситуация значительно изменяется (рис. 1.53–1.58).

$$C_{02} := \begin{pmatrix} 0.002 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.025 \\ 0.05 \\ 0.075 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad [C_{H^+}] := \begin{pmatrix} 1.8974 \times 10^{-5} \\ 2.0194 \times 10^{-5} \\ 2.1393 \times 10^{-5} \\ 2.3598 \times 10^{-5} \\ 2.5916 \times 10^{-5} \\ 2.7596 \times 10^{-5} \\ 2.895 \times 10^{-5} \end{pmatrix} \quad p_{H_{\text{ан}}} := \begin{pmatrix} 4.743 \\ 4.727 \\ 4.714 \\ 4.692 \\ 4.672 \\ 4.658 \\ 4.648 \end{pmatrix} \quad [C_{\text{An}^-}] := \begin{pmatrix} 2.019 \times 10^{-3} \\ 5.0202 \times 10^{-3} \\ 0.01 \\ 0.025 \\ 0.05 \\ 0.075 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad [C_{\text{HAn}}] := \begin{pmatrix} 1.981 \times 10^{-3} \\ 4.9798 \times 10^{-3} \\ 9.9786 \times 10^{-3} \\ 0.025 \\ 0.05 \\ 0.075 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad [C_{\text{OH}^-}] := \begin{pmatrix} 5.8171 \times 10^{-10} \\ 5.7541 \times 10^{-10} \\ 5.7322 \times 10^{-10} \\ 5.7185 \times 10^{-10} \\ 5.7137 \times 10^{-10} \\ 5.712 \times 10^{-10} \\ 5.7111 \times 10^{-10} \end{pmatrix} \quad \gamma := \begin{pmatrix} 0.9519 \\ 0.9277 \\ 0.903 \\ 0.8608 \\ 0.8218 \\ 0.7965 \\ 0.7777 \end{pmatrix}$$

$$\frac{[C_{H^+}][C_{\text{An}^-}] \cdot \gamma^2}{[C_{\text{HAn}}]} = K_{d1} \quad K_d = 1.752 \times 10^{-5} \quad \frac{[C_{\text{OH}^-}][C_{\text{HAn}}]}{[C_{\text{An}^-}]} = \frac{K_w}{K_d} \quad \frac{K_w}{K_d} = 5.7078 \times 10^{-10} \quad [C_{H^+}][C_{\text{OH}^-}] = K_w$$

$$\frac{([C_{H^+}])_i \cdot ([C_{\text{An}^-}])_i \cdot (\gamma^2)_i}{([C_{\text{HAn}}])_i} = \quad \frac{([C_{\text{OH}^-}])_i \cdot ([C_{\text{HAn}}])_i}{([C_{\text{An}^-}])_i} = \quad ([C_{H^+}])_i \cdot ([C_{\text{OH}^-}])_i \cdot (\gamma^2)_i =$$

$1.7522 \cdot 10^{-5}$
$1.7521 \cdot 10^{-5}$
$1.7481 \cdot 10^{-5}$
$1.7486 \cdot 10^{-5}$
$1.7503 \cdot 10^{-5}$
$1.7507 \cdot 10^{-5}$
$1.7509 \cdot 10^{-5}$

$5.7076 \cdot 10^{-10}$
$5.7078 \cdot 10^{-10}$
$5.7199 \cdot 10^{-10}$
$5.7185 \cdot 10^{-10}$
$5.7137 \cdot 10^{-10}$
$5.712 \cdot 10^{-10}$
$5.7111 \cdot 10^{-10}$

$1.0001 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-14}$
$9.9993 \cdot 10^{-15}$
$9.9991 \cdot 10^{-15}$
$1 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-14}$
$9.9998 \cdot 10^{-15}$

Рис. 1.51

Результаты расчета равновесного состава и pH раствора уксусной кислоты и ацетата натрия в зависимости от концентрации, моль/л, соли и кислоты. Проверка решения системы уравнений

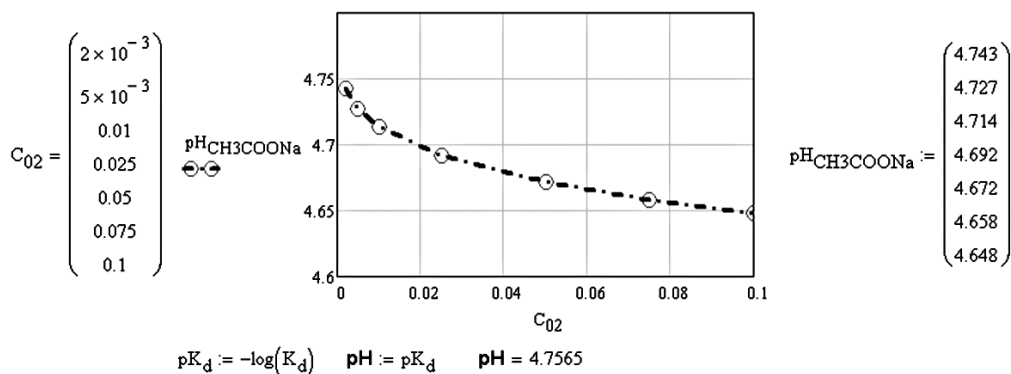
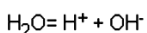
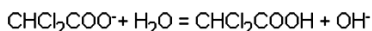
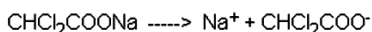
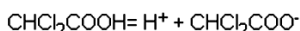


Рис. 1.52

pH раствора уксусной кислоты и ацетата натрия в зависимости от концентрации, моль/л, соли и кислоты

Константы диссоциации и константа воды при 298K:

Химическая модель системы:



$$K_d := 3.32 \cdot 10^{-2} \quad K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad C_k := 0.1 \quad \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right] := C_k \quad \text{C}_{\text{CHCl}_2\text{COONa}} := \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right]$$

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] := 2.00 \times 10^{-2} \quad \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right] := 0.08 \quad \left[\text{C}_{\text{HAn}} \right] := 0.001$$

$$I := 0.04 \quad \gamma := 0.9 \quad \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] := 5.0 \cdot 10^{-9}$$

Математическая модель системы:

Given

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации кислоты

$$\frac{\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] \cdot \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right] \cdot \gamma^2}{\left[\text{C}_{\text{HAn}} \right]} = K_d$$

Уравнение, определяющее равновесие реакции гидролиза:

$$\frac{\left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] \cdot \left[\text{C}_{\text{HAn}} \right]}{\left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right]} = \frac{K_w}{K_d} \quad \text{HAn} - \text{CHCl}_2\text{COOH}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидов:

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] \cdot \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] \cdot \gamma^2 = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] + \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right] = \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right] + \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$C_k + \text{C}_{\text{CHCl}_2\text{COONa}} = \left[\text{C}_{\text{HAn}} \right] + \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right]$$

Уравнение, определяющее ионную силу раствора:

$$I - 0.5 \cdot \left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] + \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right] + \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right] + \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] \right) = 0$$

Уравнение, определяющее коэффициент активности по Дебаю - Хюккелю:

$$\gamma = 10^{-\frac{0.509 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}}}$$

$$\text{Find}\left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right], \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right], \left[\text{C}_{\text{HAn}} \right], \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right], I, \gamma\right)^T = \left(0.0306 \quad 0.1306 \quad 0.0694 \quad 5.665 \times 10^{-13} \quad 0.1306 \quad 0.7598 \right)$$

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] := 0.0306 \quad \gamma := 0.7598 \quad \left[\text{a}_{\text{H}^+} \right] := \gamma \cdot \left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] \quad \text{pH} := -\log\left(\left[\text{a}_{\text{H}^+} \right]\right) \quad \text{pH} = 1.634$$

Рис. 1.53

Расчет pH раствора дихлоруксусной кислоты и ее натриевой соли при концентрации, моль/л, соли и кислоты 0,1 М

$$i := 0, 1, \dots, 6$$

$$C_{02} := \begin{pmatrix} 0.002 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.025 \\ 0.05 \\ 0.075 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad [C_{H^+}] := \begin{pmatrix} 1.817 \times 10^{-3} \\ 4.0817 \times 10^{-3} \\ 7.1451 \times 10^{-3} \\ 0.0138 \\ 0.0211 \\ 0.0264 \\ 0.0306 \end{pmatrix} \quad pH := \begin{pmatrix} 2.769 \\ 2.432 \\ 2.202 \\ 1.937 \\ 1.773 \\ 1.688 \\ 1.634 \end{pmatrix} \quad [C_{An^-}] := \begin{pmatrix} 3.817 \times 10^{-3} \\ 9.0817 \times 10^{-3} \\ 0.0171 \\ 0.0388 \\ 0.0711 \\ 0.1014 \\ 0.1306 \end{pmatrix} \quad [CHAn] := \begin{pmatrix} 1.8297 \times 10^{-4} \\ 9.1831 \times 10^{-4} \\ 2.8549 \times 10^{-3} \\ 0.0112 \\ 0.0289 \\ 0.0486 \\ 0.0694 \end{pmatrix} \quad [COH^-] := \begin{pmatrix} 6.2835 \times 10^{-12} \\ 2.9788 \times 10^{-12} \\ 1.8089 \times 10^{-12} \\ 1.0381 \times 10^{-12} \\ 7.4083 \times 10^{-13} \\ 6.2812 \times 10^{-13} \\ 5.665 \times 10^{-13} \end{pmatrix} \quad \gamma := \begin{pmatrix} 0.9359 \\ 0.9069 \\ 0.8796 \\ 0.8368 \\ 0.7999 \\ 0.7768 \\ 0.7598 \end{pmatrix}$$

$$\frac{[C_{H^+}][C_{An^-}] \gamma^2}{[CHAn]} = K_{d,1} \quad K_d = 0.0332$$

$$\frac{([C_{H^+}])_i \cdot ([C_{An^-}])_i \cdot (\gamma^2)_i}{([CHAn])_i} =$$

0.0332
0.0332
0.0331
0.0335
0.0332
0.0332
0.0332

$$\frac{[COH^-][CHAn]}{[C_{An^-}]} = \frac{K_w}{K_d} \quad \frac{K_w}{K_d} = 3.012 \times 10^{-13}$$

$$\frac{([COH^-])_i \cdot ([CHAn])_i}{([C_{An^-}])_i} =$$

$3.012 \cdot 10^{-13}$
$3.0121 \cdot 10^{-13}$
$3.02 \cdot 10^{-13}$
$2.9966 \cdot 10^{-13}$
$3.0112 \cdot 10^{-13}$
$3.0105 \cdot 10^{-13}$
$3.0103 \cdot 10^{-13}$

$$[C_{H^+}][COH^-] = K_w$$

$$([C_{H^+})_i \cdot ([COH^-])_i \cdot (\gamma^2)_i =$$

$1 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-14}$
$9.9998 \cdot 10^{-15}$
$1.0031 \cdot 10^{-14}$
$1.0002 \cdot 10^{-14}$
$1.0006 \cdot 10^{-14}$
$1.0007 \cdot 10^{-14}$

Рис. 1.54

Расчет pH раствора дихлоруксусной кислоты и ее натриевой соли в зависимости от концентрации, моль/л, соли и кислоты. Проверка решения системы уравнений

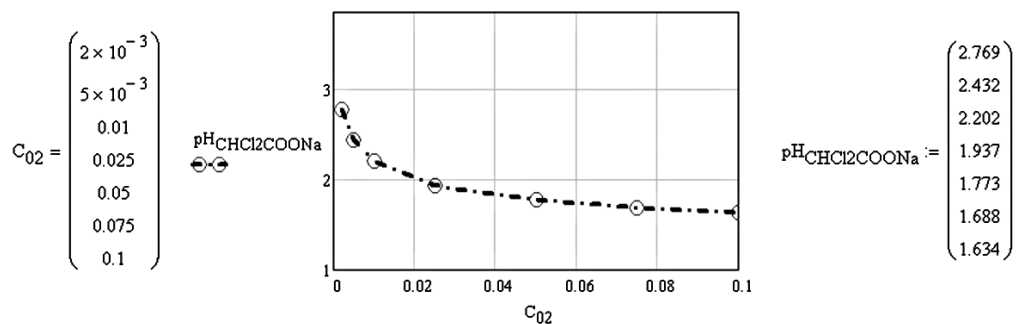
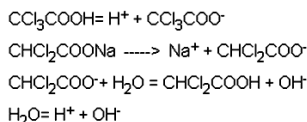


Рис. 1.55

pH раствора дихлоруксусной кислоты и ее натриевой соли в зависимости от концентрации, моль/л, соли и кислоты

Константа диссоциации и константа воды при 298K:

Химическая модель системы:



$$K_d := 0.2 \quad K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad C_k := 0.002 \quad \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right] := C_k \quad \text{C}_{\text{CCl}_3\text{COONa}} := \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right]$$

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] := 0.0683 \quad \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right] := 0.08 \quad \left[\text{C}_{\text{HAn}} \right] := 0.001$$

$$I := 0.04 \quad \gamma := 0.9 \quad \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] := 5.0 \cdot 10^{-13}$$

Математическая модель системы:

Given

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации кислоты

$$\frac{\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right] \cdot \gamma^2}{\left[\text{C}_{\text{HAn}} \right]} = K_d$$

Уравнение, определяющее равновесие реакции гидролиза:

$$\frac{\left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] \left[\text{C}_{\text{HAn}} \right]}{\left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right]} = \frac{K_w}{K_d} \quad \text{HAn} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксид:

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] \cdot \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] \cdot \gamma^2 = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] + \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right] = \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right] + \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$C_k + \text{C}_{\text{CCl}_3\text{COONa}} = \left[\text{C}_{\text{HAn}} \right] + \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right]$$

Уравнение, определяющее ионную силу раствора:

$$I - 0.5 \left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] + \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right] + \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right] + \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] \right) = 0$$

Уравнение, определяющее коэффициент активности по Дебаю - Хюккелю:

$$\gamma = 10^{-\frac{0.509 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}}}$$

$$\text{Find} \left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right], \left[\text{C}_{\text{A}n^-} \right], \left[\text{C}_{\text{HAn}} \right], \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right], I, \gamma \right)^T = \left(1.9659 \times 10^{-3} \quad 3.9659 \times 10^{-3} \quad 3.4065 \times 10^{-5} \quad 5.8211 \times 10^{-12} \quad 3.9659 \times 10^{-3} \quad 0.9348 \right)$$

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] := 1.9659 \times 10^{-3} \quad \gamma := 0.9348 \quad \left[\text{a}_{\text{H}^+} \right] := \gamma \cdot \left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] \quad \text{pH} := -\log \left(\left[\text{a}_{\text{H}^+} \right] \right) \quad \text{pH} = 2.736$$

Рис. 1.56

Расчет pH раствора трихлоруксусной кислоты и ее натриевой соли при концентрации, моль/л, соли и кислоты 0,002 M

$$i := 0, 1, \dots, 6$$

$$C_{02} := \begin{pmatrix} 0.002 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.025 \\ 0.05 \\ 0.075 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad [C_{H^+}] := \begin{pmatrix} 1.9659 \times 10^{-3} \\ 4.8074 \times 10^{-3} \\ 9.3132 \times 10^{-3} \\ 0.0216 \\ 0.0392 \\ 0.0546 \\ 0.0683 \end{pmatrix} \quad pH := \begin{pmatrix} 2.736 \\ 2.432 \\ 2.089 \\ 1.749 \\ 1.512 \\ 1.382 \\ 1.295 \end{pmatrix} \quad [C_{An^-}] := \begin{pmatrix} 3.9659 \times 10^{-3} \\ 9.8074 \times 10^{-3} \\ 0.0193 \\ 0.0466 \\ 0.0892 \\ 0.1296 \\ 0.1683 \end{pmatrix} \quad [C_{HAN}] := \begin{pmatrix} 3.4065 \times 10^{-5} \\ 1.926 \times 10^{-4} \\ 6.8683 \times 10^{-4} \\ 3.4279 \times 10^{-3} \\ 0.0108 \\ 0.0204 \\ 0.0317 \end{pmatrix} \quad [COH^-] := \begin{pmatrix} 5.8211 \times 10^{-12} \\ 2.546 \times 10^{-12} \\ 1.406 \times 10^{-12} \\ 6.7932 \times 10^{-13} \\ 4.1356 \times 10^{-13} \\ 3.1699 \times 10^{-13} \\ 2.6551 \times 10^{-13} \end{pmatrix} \quad \gamma := \begin{pmatrix} 0.9348 \\ 0.9039 \\ 0.8796 \\ 0.8261 \\ 0.7852 \\ 0.7604 \\ 0.7426 \end{pmatrix}$$

$$\frac{[C_{H^+}][C_{An^-}] \gamma^2}{[C_{HAN}]} = K_{d1} \quad K_d = 0.2 \quad \frac{[COH^-][C_{HAN}]}{[C_{An^-}]} = \frac{K_w}{K_d} \quad \frac{K_w}{K_d} = 5 \times 10^{-14} \quad [C_{H^+}][COH^-] = K_w$$

$$\frac{([C_{H^+}])_i ([C_{An^-}])_i (\gamma^2)_i}{([C_{HAN}])_i} = \frac{([COH^-])_i ([C_{HAN}])_i}{([C_{An^-}])_i} = \frac{([C_{H^+}])_i ([COH^-])_i (\gamma^2)_i}{1}$$

0.2
0.2
0.2025
0.2004
0.1996
0.2006
0.2

$5 \cdot 10^{-14}$
$4.9999 \cdot 10^{-14}$
$5.0035 \cdot 10^{-14}$
$4.9971 \cdot 10^{-14}$
$5.0072 \cdot 10^{-14}$
$4.9897 \cdot 10^{-14}$
$5.001 \cdot 10^{-14}$

$1 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-14}$
$1.0131 \cdot 10^{-14}$
$1.0014 \cdot 10^{-14}$
$9.9951 \cdot 10^{-15}$
$1.0007 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-14}$

Рис. 1.57

Расчет pH раствора трихлоруксусной кислоты и ее натриевой соли в зависимости от концентрации, моль/л, соли и кислоты. Проверка решения системы уравнений

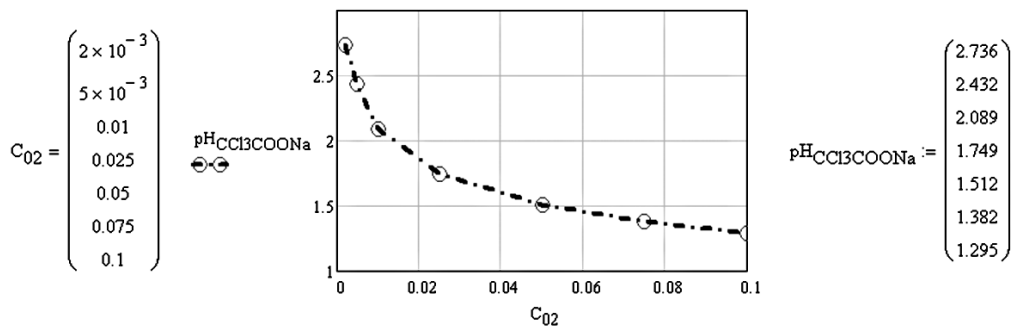


Рис. 1.58

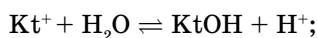
pH раствора трихлоруксусной кислоты и ее натриевой соли в зависимости от концентрации, моль/л, соли и кислоты

ГЛАВА 2

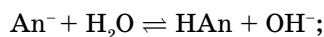
РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1. ГИДРОЛИЗ

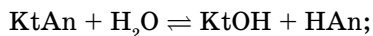
Соли, образованные или катионом слабого основания Kt^+ , и/или анионом слабой кислоты An^- , взаимодействуют с водой — гидролизуются, например, по катиону



или по аниону



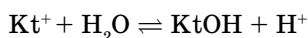
или одновременно по катиону и аниону с образованием слабого основания и слабой кислоты



например, $NH_4CN + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCN$.

В первых двух случаях (гидролиз по катиону или аниону) равновесие, которое устанавливается в процессе гидролиза, характеризуется термодинамической константой гидролиза $K_{a,h}$, равной отношению константы воды к термодинамической константе диссоциации K_a того слабого электролита, который образуется в процессе гидролиза.

При рассмотрении реакции



имеем

$$K_{a.h} = \frac{K_w}{K_{a_{\text{KtOH}}}},$$

$$K_{a.h} = \frac{[\text{KtOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{[\text{Kt}^+] \cdot \gamma_{\text{Kt}^+}}.$$

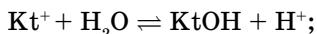
Для растворов, к которым применима теория Дебая–Хюккеля — предельное уравнение Дебая–Хюккеля, для ионной силы раствора $I(C) < 0,001$:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{I(C)}.$$

В любой системе, где растворителем является вода, равновесие характеризуется константой воды:

$$K_w(T) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

Кроме уравнений, характеризующих равновесия в рассматриваемой системе, необходимо учитывать материальный баланс (или, как иногда говорят, условие сохранения добавленной соли):



$$C_0 - [\text{Kt}^+] - [\text{KtOH}] = 0,$$

где C_0 — начальная концентрация гидролизующейся соли, и электронейтральность раствора:

$$[\text{H}^+] + [\text{Kt}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{An}^-].$$

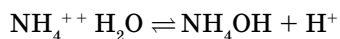
Неучет материального баланса и электронейтральности раствора, т. е. расчет в предположении равенства концентраций ионов водорода и концентрации слабого электролита, образовавшегося в процессе гидролиза

$$[\text{H}^+] = [\text{KtOH}],$$

может привести к серьезным ошибкам при вычислении pH раствора.

Покажем это на конкретном примере гидролиза NH_4Cl .

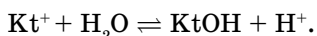
Пример 2.1, в котором рассчитан pH водного раствора NH_4Cl



в предположении равенства концентраций ионов водорода и концентрации слабого электролита, образовавшегося в процессе гидролиза (рис. 2.1).

И результат противоречит смыслу задачи.

Рассмотрим подробно решение задачи расчета равновесного состава и pH раствора на примере реакции гидролиза соли, образованной катионом слабого основания и анионом сильной кислоты:



Ввод термодинамической константы диссоциации слабого электролита, который образовался в процессе гидролиза при 298K.

$$K_{a,d} := 1.75 \cdot 10^{-5} \quad K_w = 1 \times 10^{-14} \quad \text{Ввод концентрации соли, моль/л} \quad C_0 := 1.0 \cdot 10^{-5}$$

Ввод соотношения, определяющего связь термодинамической константы гидролиза с термодинамической константы диссоциации слабого электролита, который образовался в процессе гидролиза и константой воды.

$$K_{a,h} := \frac{K_w}{K_{a,d}}$$

Вывод результата: термодинамическая константа гидролиза при 298K: $K_{a,h} = 5.714 \times 10^{-10}$

$$\frac{([C_{H^+}])^2}{C_0 - [C_{H^+}]} - K_{a,h} \quad \left| \begin{array}{l} \text{solve}, [C_{H^+}] \\ \text{float}, 3 \end{array} \right. \rightarrow \begin{pmatrix} -7.59 \cdot 10^{-8} \\ 7.53 \cdot 10^{-8} \end{pmatrix}$$

$$[C_{H^+}] = 7.53 \cdot 10^{-8} \quad \text{pH} = -\log([C_{H^+}]) \quad \text{pH} = 7.123$$

И получен результат, противоречащий смыслу задачи: раствор - по уравнению процесса - кислый и pH раствора должен быть $\text{pH} < 7$.

Д

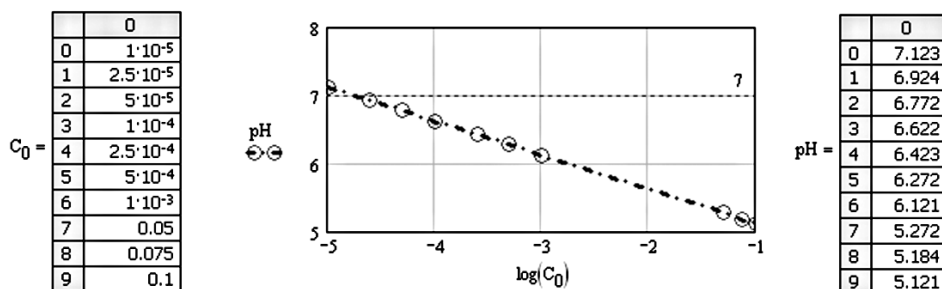


Рис. 2.1

Зависимость pH раствора от концентрации гидролизующей соли: расчет в предположении равенства концентраций ионов водорода и концентрации слабого электролита

Поскольку из уравнения материального баланса следует, что

$$[Kt^+] = C_0 - [KtOH],$$

то

$$K_{a,h} = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{C_0 - [KtOH]},$$

где C_0 — начальная концентрация гидролизующейся соли.

При расчете учтем условие электронейтральности.

Из уравнения, характеризующего электронейтральность раствора:

$$[H^+] + [Kt^+] = [OH^-] + [An^-];$$

$$[Kt^+] = [OH^-] + [An^-] - [H^+]$$

и, поскольку $C_{An^-} = C_0$,

$$[\text{Kt}^+] = [\text{OH}^-] + C_0 - [\text{H}^+].$$

Тогда

$$[\text{KtOH}] = C_0 - [\text{Kt}^+] = C_0 - ([\text{OH}^-] + C_0 - [\text{H}^+]) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-],$$

откуда:

$$K_{a,h} = \frac{([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \cdot [\text{H}^+]}{C_0 - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}.$$

И, учитывая, что

$$K_w(T) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-},$$

получим

$$K_{a,h} = \frac{([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}) \cdot [\text{H}^+]}{C_0 - ([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]})}.$$

Пример 2.2, в котором проводится расчет pH водного раствора NH_4Cl с учетом уравнения материального баланса и уравнения, характеризующего электронейтральность раствора.

Приближение: будем считать исследуемую систему идеальным раствором и $\gamma_{\pm} = 1$. Рассмотрим, как скажется на результате расчета pH раствора учет уравнения материального баланса и уравнения, характеризующего электронейтральность раствора (рис. 2.2–2.4).

$$K_{a,d} := 1.75 \cdot 10^{-5} \quad K_w := 1.0 \cdot 10^{-14} \quad \text{Ввод концентрации соли, моль/л} \quad C_0 := 1.0 \cdot 10^{-5}$$

Ввод соотношения, определяющего связь термодинамической константы гидролиза с термодинамической константы диссоциации слабого электролита, который образовался в процессе гидролиза и константой воды.

$$K_{a,h} := \frac{K_w}{K_{a,d}}$$

Вывод результата: термодинамическая константа гидролиза при 298K: $K_{a,h} = 5.714 \times 10^{-10}$

Вывод результата символьного решения уравнения:

$$\frac{\left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] - \frac{K_w}{\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right]} \right) \cdot \left[\text{C}_{\text{H}^+} \right]}{C_0 - \left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] - \frac{K_w}{\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right]} \right)} - K_{a,h} \left| \begin{array}{l} \text{solve}, \left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] \\ \text{float}, 3 \end{array} \right. \rightarrow \begin{pmatrix} -1.25 \cdot 10^{-7} \\ -3.64 \cdot 10^{-10} \\ 1.25 \cdot 10^{-7} \end{pmatrix}$$

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] := 1.25 \cdot 10^{-7} \quad \text{pH} := -\log\left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right]\right) \quad \text{pH} = 6.903$$

Рис. 2.2

Расчет pH раствора NH_4Cl с учетом уравнения материального баланса и уравнения электронейтральности раствора

И результат не противоречит смыслу задачи.

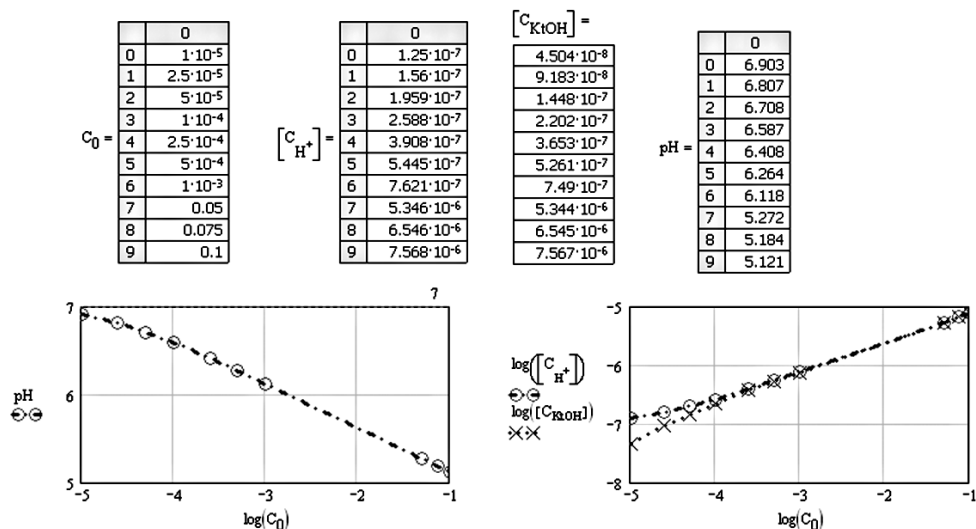


Рис. 2.3

Зависимость pH раствора от концентрации гидролизующейся соли: расчет в предположении неравенства концентраций ионов водорода и концентрации слабого электролита

Обратите внимание: при достаточно больших разведениях концентрации ионов водорода и концентрация слабого электролита различны!

При расчете по первому приближению было сделано допущение равенства концентраций ионов водорода и концентрации слабого электролита $C_{\text{H}}^+ = C_{\text{KOH}}$. Полученные данные позволяют сделать вывод о пределах достоверности такого допущения.

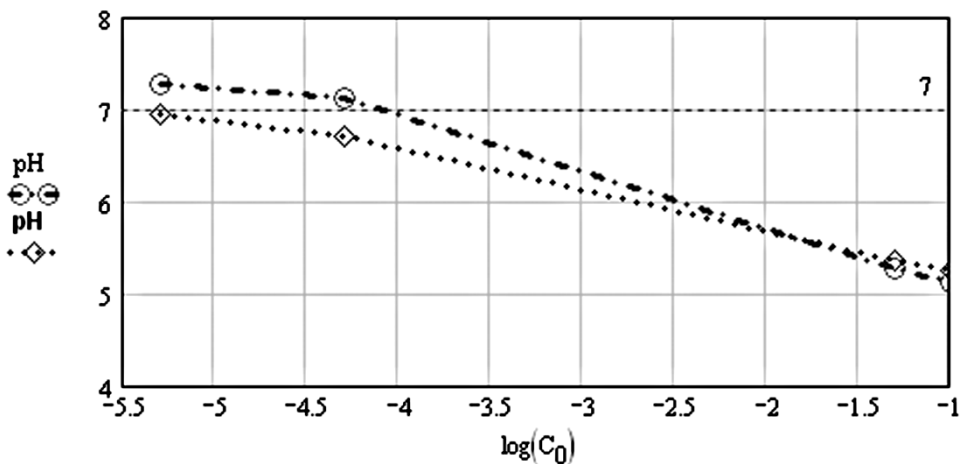


Рис. 2.4

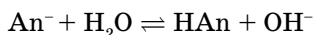
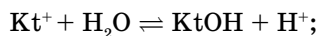
Зависимость pH раствора от концентрации гидролизующейся соли: pH — расчет в предположении равенства концентраций ионов водорода и концентрации слабого электролита, pH — расчет с учетом условия электронейтральности раствора

2.1.1. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА

Качественно определить влияние температуры на константу гидролиза довольно легко. Реакции, обратные реакциям гидролиза, — это реакции нейтрализации, которые всегда экзотермичны ($\Delta H^\circ < 0$). Следовательно, в соответствии с изобарой Вант-Гоффа

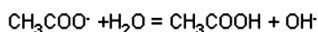
$$\frac{d \ln K_h}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T^2},$$

реакции гидролиза:



всегда характеризуются тепловым эффектом противоположного знака, т. е. являются эндотермическими ($\Delta H^\circ > 0$), и любая константа гидролиза K_h возрастает при увеличении температуры.

Зависимость константы диссоциации слабого электролита от температуры вкупе с температурной зависимостью константы воды — ведь при изменении температуры меняются обе константы — дают возможность определить температурную зависимость константы гидролиза.



$$\text{LNK}_w(T) := -1.85663 \times 10^5 \cdot \frac{1}{T} - 585.98367 \cdot \ln(T) + 0.61167 \cdot T + 8.72493 \times 10^6 \cdot T^{-2} + 3.64868 \times 10^3 \cdot T^0$$

$$K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}}(T) := 10^{\frac{-1170.48}{T} + 3.1649 - 0.013399 \cdot T} \quad K_w(T) := e^{\text{LNK}_w(T)} \quad K_h(T) := \frac{K_w(T)}{K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}}(T)}$$

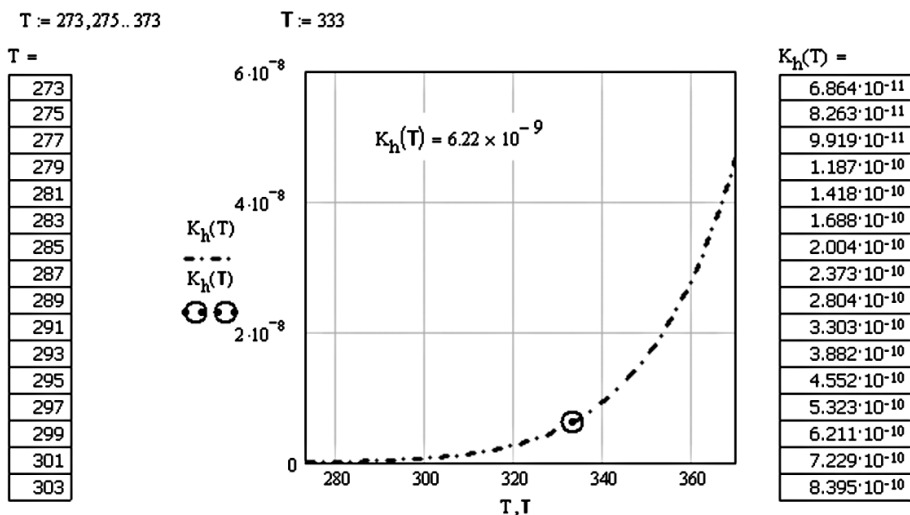
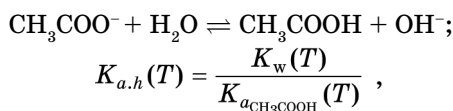


Рис. 2.7

Зависимость константы гидролиза ацетат-иона от температуры

Пример 2.4, в котором проведено исследование константы гидролиза реакции (рис. 2.7):



в зависимости от температуры, используя возможности Mathcad.

2.1.2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ

Ранее, в примере 2.2 было показано, что при не слишком больших разбавлениях pH раствора гидролизующейся соли можно делать расчеты, считая равными концентрации ионов H^+ или OH^- и концентрацию образующегося слабого электролита.

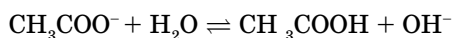
Тогда можно получить уравнение, аналогичное уравнению Оствальда, связывающее константу гидролиза K_h , степень гидролиза β и концентрацию C_0 соли:

$$K_h = \frac{\beta^2 \cdot C_0}{1 - \beta}.$$

Если степень гидролиза $\beta \ll 1$, то, учитывая зависимость константы гидролиза от температуры, получим:

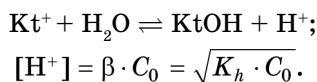
$$\beta(T) = \sqrt{\frac{K_h(T)}{C_0}}.$$

Пример 2.5, в котором проведено исследование степени гидролиза ацетат-аниона



в зависимости от температуры при различных концентрациях соли (рис. 2.8).

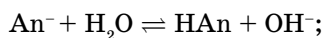
Для реакции



Считая систему идеальной, получим уравнение, позволяющее рассчитать pH раствора:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(\sqrt{K_h \cdot C_0}).$$

И для реакции



$$[\text{OH}^-] = \beta \cdot C_0 = \sqrt{K_h \cdot C_0}, \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(\sqrt{K_h \cdot C_0})$$

$$\text{и } \text{pH}(T) = \text{p}K_w(T) + \log(\sqrt{K_h(T) \cdot C_0}).$$

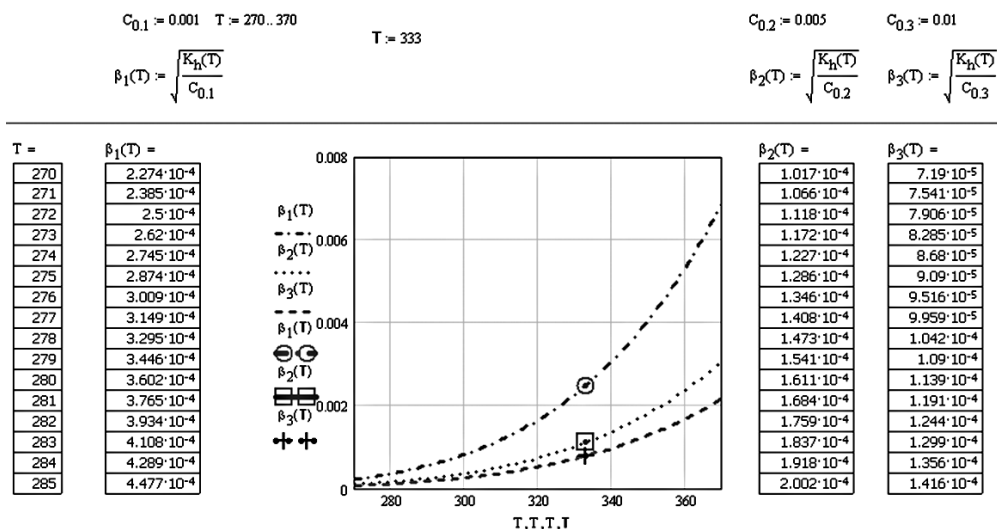
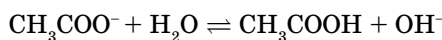


Рис. 2.8

Зависимость степени гидролиза ацетат-иона от температуры

Пример 2.6, в котором проведено исследование зависимости pH раствора



в зависимости от температуры при различных концентрациях соли (рис. 2.9).

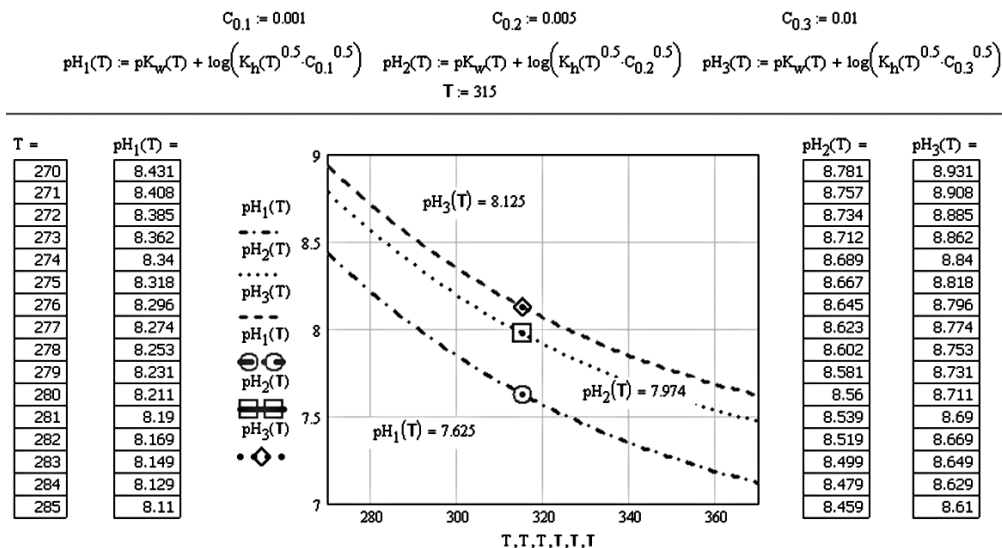
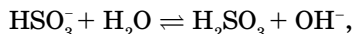
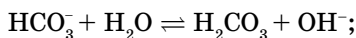


Рис. 2.9

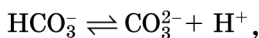
Зависимость pH раствора ацетат-иона от температуры и концентрации соли

2.1.3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГИДРОЛИЗУЮЩЕГОСЯ АНИОНА НА PH РАСТВОРА

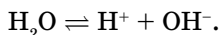
При гидролизе кислых солей типа $KtHCO_3$ или $KtHSO_3$ необходимо, кроме реакций взаимодействия аниона с водой (собственно реакции гидролиза):



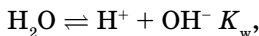
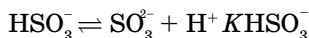
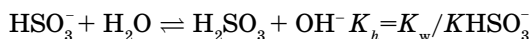
рассмотреть и возможное влияние реакции диссоциации аниона



не пренебрегая реакцией диссоциации воды:



Будем считать, что в системе протекают реакции, состояние равновесия которых характеризуется соответствующими константами:



где K_h — константа гидролиза, $K_{HSO_3^-}$ — константа диссоциации аниона, K_w — константа воды.

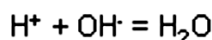
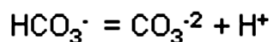
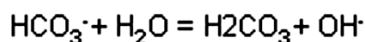
Прежде всего, определим, независимы ли эти реакции. Найдем стехиометрическую матрицу и определим ее ранг (рис. 2.10). Число строк в стехиометрической матрице соответствует числу реакций, а число столбцов — числу участников реакций. Каждый элемент стехиометрической матрицы есть стехиометрический коэффициент вещества в конкретной реакции, причем для исходных веществ стехиометрический коэффициент берется со знаком минус, а для продуктов реакции — со знаком плюс. Если же некоторое вещество не участвует в рассматриваемой реакции, то, разумеется, стехиометрический коэффициент равен нулю. Напомним, что ранг матрицы определяет число линейно независимых строк или столбцов.

Таким образом, все рассмотренные реакции являются независимыми. В рассматриваемой системе из трех уравнений пять неизвестных — концентрации молекул H_2CO_3 и ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , H^+ , OH^- , следовательно, для решения системы необходимы еще два уравнения — уравнение материального баланса по углероду:

$$C_0 = [H_2CO_3] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

и уравнение электронейтральности:

$$[Kt^+] + [H^+] = 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-].$$



$$Z := \begin{pmatrix} \text{"reaction/reactants"} & \text{"HCO3-"} & \text{"H2O"} & \text{"H2CO3"} & \text{"OH-"} & \text{"CO3-2"} & \text{"H+"} \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 3 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$Y := \text{submatrix}(Z, 1, 3, 1, 6)$$

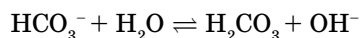
$$\text{rank}(Y) \rightarrow 3$$

Рис. 2.10

Определение числа независимых реакций в системе $\text{KtHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$

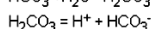
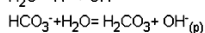
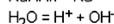
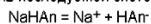
Решим систему, используя возможности Mathcad. Решение задачи иллюстрируют рис. 2.11–2.14.

Пример 2.7, в котором исследуется зависимость pH водного раствора NaHCO_3



от концентрации соли.

Химическая модель исследуемой системы.



$$K_{d2} := 4.69 \cdot 10^{-11} \quad K_{d1} := 4.45 \cdot 10^{-7} \quad K_w := 10^{-14} \quad C_0 := 0.01 \quad \left[\frac{C_{K^+}}{C_{K^+}} \right] = C_0$$

Given

Уравнения, описывающие поведение исследуемой системы.

$$\begin{array}{l} \text{Уравнение, определяющее равновесие} \\ \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-_{(p)} \end{array} \quad \frac{[\text{CH}_2\text{CO}_3][\text{COH}^-]}{[\text{CHCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_{d1}}$$

$$\begin{array}{l} \text{Уравнение, определяющее равновесие} \\ \text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+_{(p)} \end{array} \quad \frac{\left[\frac{C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} \right] \left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}} \right]}{[\text{CHCO}_3^-]} = K_{d2}$$

$$\begin{array}{l} \text{Уравнение, определяющее равновесное соотношение} \\ \text{между ионами водорода и гидоксила.} \\ \text{Уравнение, определяющее электронейтральность} \\ \text{раствора.} \end{array} \quad \begin{array}{l} \left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}} \right] [\text{COH}^-] = K_w \\ \left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}} \right] + \left[\frac{C_{\text{K}^+}}{C_{\text{K}^+}} \right] = [\text{CHCO}_3^-] + 2 \left[\frac{C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} \right] + [\text{COH}^-] \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Уравнение, определяющее материальный баланс:} \end{array} \quad \left[\frac{C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} \right] + [\text{CHCO}_3^-] + [\text{CH}_2\text{CO}_3] = C_0$$

$$\text{Find} \left(\left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}} \right], [\text{COH}^-], [\text{CHCO}_3^-], \left[\frac{C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} \right], [\text{CH}_2\text{CO}_3] \right)^T \text{ float, 3} \rightarrow \begin{pmatrix} 4.62\text{e-}9 & 0.00000217 & 0.0098 & 0.0000995 & 0.000102 \\ -0.01 & 1.54\text{e-}7 & -2.71\text{e-}7 & -1.74\text{e-}7 & 0.01 \\ -8.85\text{e-}13 - 1.89\text{e-}15i & -0.0102 & -0.000213 & 0.0102 & 1.09\text{e-}9 - 1.24\text{e-}11i \\ -4.62\text{e-}9 & -0.00000204 & 0.0102 & -0.000104 & -0.000106 \end{pmatrix}$$

Рис. 2.11

Расчет равновесных концентраций частиц 0,01 М раствора NaHCO_3

$$\begin{aligned}
& i = 0, 1 \dots 6 \\
& C_0 := \begin{pmatrix} 0.0002 \\ 0.0005 \\ 0.001 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad [C_{H^+}] := \begin{pmatrix} 6.6e-9 \\ 5.47e-9 \\ 5.04e-9 \\ 4.67e-9 \\ 4.6178e-9 \\ 4.58e-9 \\ 4.5754e-9 \end{pmatrix} \quad [CHCO_3^-] := \begin{pmatrix} 0.000196 \\ 0.000489 \\ 0.00098 \\ 0.0049 \\ 0.0097988 \\ 0.048994 \\ 0.0979881 \end{pmatrix} \\
& [C_{CO_3^{2-}}] := \begin{pmatrix} 0.00000139 \\ 0.0000042 \\ 0.00000912 \\ 0.0000492 \\ 0.000099519 \\ 0.00050189 \\ 0.0168 \end{pmatrix} \quad [CH_2CO_3] := \begin{pmatrix} 0.0000029 \\ 0.00000602 \\ 0.0000111 \\ 0.0000514 \\ 0.00010168 \\ 0.0005041 \\ 0.00100487 \end{pmatrix} \quad [COH^-] := \begin{pmatrix} 0.00000152 \\ 0.00000183 \\ 0.00000198 \\ 0.00000214 \\ 0.0000021675 \\ 0.0000021842 \\ 0.0000021867 \end{pmatrix} \\
& i = 0, 1 \dots 6 \\
& \frac{[CH_2CO_3][COH^-]}{[CHCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{d1}} \quad \frac{K_w}{K_{d1}} = 2.247 \times 10^{-8} \quad \frac{[C_{CO_3^{2-}}][C_{H^+}]}{[CHCO_3^-]} = K_{d2} \quad K_{d2} = 4.69 \times 10^{-11} \quad [C_{H^+}][COH^-] = K_w \quad K_w = 1 \times 10^{-14} \\
& \frac{([CH_2CO_3])_i ([COH^-])_i}{([CHCO_3^-])_i} = \frac{([C_{CO_3^{2-}}])_i ([C_{H^+}])_i}{([CHCO_3^-])_i} = \frac{([C_{H^+}])_i ([COH^-])_i}{1}
\end{aligned}$$

2.249·10 ⁻⁸
2.253·10 ⁻⁸
2.243·10 ⁻⁸
2.245·10 ⁻⁸
2.249·10 ⁻⁸
2.247·10 ⁻⁸
2.242·10 ⁻⁸

4.681·10 ⁻¹¹
4.698·10 ⁻¹¹
4.69·10 ⁻¹¹
4.689·10 ⁻¹¹
4.69·10 ⁻¹¹
4.692·10 ⁻¹¹
7.844·10 ⁻¹⁰

1.003·10 ⁻¹⁴
1.001·10 ⁻¹⁴
9.979·10 ⁻¹⁵
9.994·10 ⁻¹⁵
1.001·10 ⁻¹⁴
1·10 ⁻¹⁴
1.001·10 ⁻¹⁴

Рис. 2.12

Расчет равновесных концентраций частиц раствора $NaHCO_3$ в зависимости от концентрации, моль/л, соли. Проверка решения системы уравнений

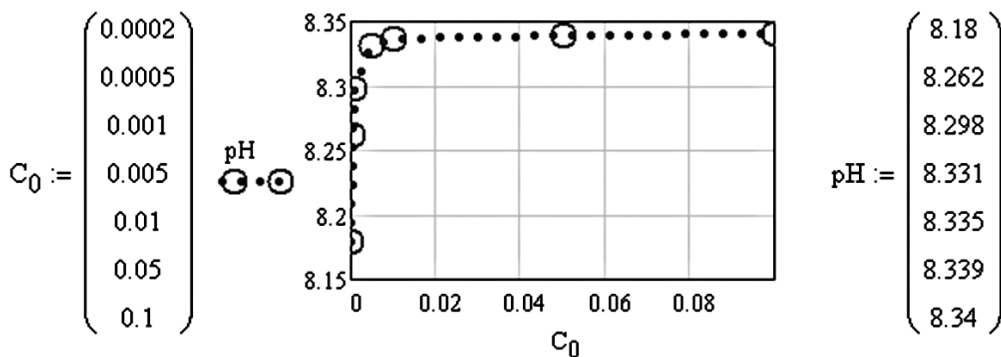
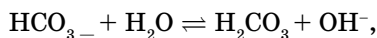


Рис. 2.13

pH раствора $NaHCO_3$ в зависимости от концентрации соли

Ничего неожиданного: в соответствие с реакцией гидролиза



в результате которой образуется ион OH^- , во всем интервале изменения концентрации наблюдается щелочная реакция среды — значения $pH > 7$. Однако, удивляет практически постоянная величина pH при изменении концентрации — при изменении концентрации в 1000 раз pH раствора изменяется всего на 0,1 единицы.

Удивляет и практически постоянная степень гидролиза при изменении концентрации (рис. 2.14).

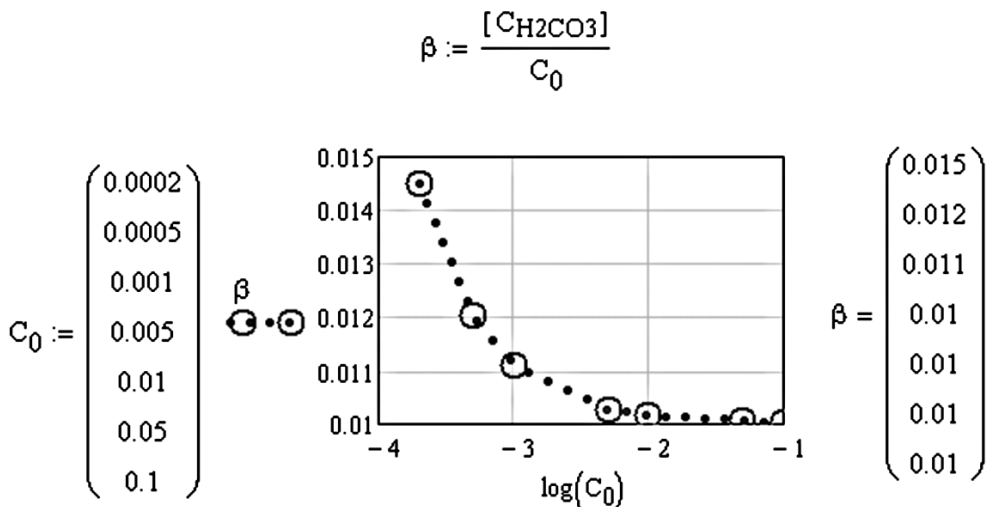
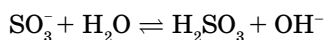


Рис. 2.14

Степень гидролиза раствора NaHCO_3 в зависимости от концентрации соли

Теперь рассмотрим гидролиз аниона HSO_3^- .

Пример 2.8, в котором проведено исследование зависимости pH водного раствора NaHSO_3



от концентрации соли.

И снова в рассматриваемой системе из трех уравнений пять неизвестных — концентрации молекул H_2SO_3 и ионов SO_3^{2-} , HSO_3^- , H^+ , OH^- , следовательно, для решения системы необходимы еще два уравнения — уравнение материального баланса по углероду

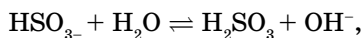
$$C_0 = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-]$$

и уравнение электронейтральности

$$[\text{Kt}^+] + [\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

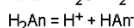
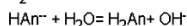
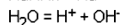
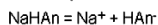
Решение задачи иллюстрируют рисунки 2.15–2.17.

А вот такого результата ожидать было трудно: в соответствии с реакцией гидролиза



в результате которой образуется ион OH^- , во всем интервале изменения концентрации наблюдается кислая реакция среды — значение $\text{pH} < 7$. Не менее неожиданный результат получен при расчете степени гидролиза — степень гидролиза увеличивается при увеличении концентрации.

Химическая модель исследуемой системы. $\text{An}^- = \text{HSO}_3^-$



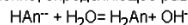
$$K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad K_{a,\text{H}_2\text{SO}_3,1} := 1.7 \cdot 10^{-2} \quad K_{h,\text{KH}_2\text{SO}_3} = \frac{K_w}{K_{a,\text{H}_2\text{SO}_3,1}} \quad K_{h,\text{KH}_2\text{SO}_3} = 5.882 \times 10^{-13} \quad K_{a,\text{H}_2\text{SO}_3,2} := 6.3 \cdot 10^{-8}$$

$$C_0 := 0.0002 \quad \left[\text{C}_{\text{Na}^+} \right] := C_0$$

Математическая модель исследуемой системы.

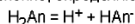
Given

Уравнение, определяющее равновесие



$$\frac{[\text{COH}^-][\text{CH}_2\text{SO}_3]}{[\text{CHSO}_3^-]} = K_{h,\text{KH}_2\text{SO}_3}$$

Уравнение, определяющее равновесие



$$\frac{[\text{C}_{\text{H}^+}][\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}}]}{[\text{CHSO}_3^-]} = K_{a,\text{H}_2\text{SO}_3,2}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидом:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}][\text{COH}^-] = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}] + [\text{C}_{\text{Na}^+}] = [\text{CHSO}_3^-] + 2[\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}}] + [\text{COH}^-]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$[\text{CH}_2\text{SO}_3] + [\text{CHSO}_3^-] + [\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}}] = C_0$$

$$\text{Find}\left(\left[\text{C}_{\text{H}^+}\right], \left[\text{CHSO}_3^-\right], \left[\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}}\right], \left[\text{CH}_2\text{SO}_3\right], \left[\text{COH}^-\right]\right)^T \text{ float}, 5 \rightarrow \begin{pmatrix} 0.000003499 & 0.00019642 & 0.0000035366 & 4.0432\text{e-}8 & 2.8579\text{e-}9 \\ -0.0172 & -0.017 & 6.2268\text{e-}8 & 0.0172 & -5.814\text{e-}13 \\ -0.000003562 & 0.00020364 & -0.0000036018 & -4.2666\text{e-}8 & -2.8074\text{e-}9 \\ 0.0625 & 0.03125 & 0.00020003 & -0.0625 & -0.00020016 \end{pmatrix}$$

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] := 0.000003499 \quad \text{pH} := -\log\left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right]\right) \quad \text{pH} = 5.456$$

Рис. 2.15

Расчет pH 0.002 M раствора NaHSO_3

$$i = 0, 1, \dots, 6$$

$C_0 =$	$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] =$	$\text{pH} =$	$[\text{CHSO}_3^-] =$	$[\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}}] =$	$[\text{CH}_2\text{SO}_3] =$	$[\text{COH}^-] =$
0.0002	0.000003499	5.456	0.00019642	0.0000035366	4.0432e-8	2.8579e-9
0.0005	0.0000055012	5.26	0.00049418	0.0000056593	1.5993e-7	1.8178e-9
0.001	0.0000076829	5.114	0.00099142	0.0000081297	4.4808e-7	1.3016e-9
0.005	0.000015572	4.808	0.0049753	0.000020129	0.0000045574	6.4218e-10
0.01	0.000019889	4.701	0.0099568	0.000031538	0.000011649	5.0278e-10
0.05	0.000028257	4.549	0.049806	0.00011104	0.000082787	3.5389e-10
0.1	0.000030247	4.519	0.099615	0.00020748	0.00017724	3.3061e-10

$$\frac{[\text{COH}^-][\text{CH}_2\text{SO}_3]}{[\text{CHSO}_3^-]} = K_{h,\text{KH}_2\text{SO}_3}$$

$$\frac{\left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right]\right)_i \left(\left[\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}} \right]\right)_i}{\left(\left[\text{CHSO}_3^- \right]\right)_i} = K_{a,\text{H}_2\text{SO}_3,2} \quad K_{a,\text{H}_2\text{SO}_3,2} = 6.3 \times 10^{-8}$$

$$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] [\text{COH}^-] = K_w \quad K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$\frac{\left(\left[\text{COH}^- \right]\right)_i \left(\left[\text{CH}_2\text{SO}_3 \right]\right)_i}{\left(\left[\text{CHSO}_3^- \right]\right)_i} = K_{h,\text{KH}_2\text{SO}_3} = 5.882 \times 10^{-13}$$

$$\frac{\left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right]\right)_i \left(\left[\text{C}_{\text{SO}_3^{2-}} \right]\right)_i}{\left(\left[\text{CHSO}_3^- \right]\right)_i} =$$

5.883·10 ⁻¹³
5.883·10 ⁻¹³
5.883·10 ⁻¹³
5.882·10 ⁻¹³
5.882·10 ⁻¹³
5.882·10 ⁻¹³
5.882·10 ⁻¹³

6.3·10 ⁻⁸
6.3·10 ⁻⁸
6.3·10 ⁻⁸
6.3·10 ⁻⁸
6.3·10 ⁻⁸
6.3·10 ⁻⁸
6.3·10 ⁻⁸

10·10 ⁻¹⁵
1·10 ⁻¹⁴
1·10 ⁻¹⁴
1·10 ⁻¹⁴
10·10 ⁻¹⁵
10·10 ⁻¹⁵
10·10 ⁻¹⁵

Рис. 2.16

Расчет равновесных концентраций частиц раствора NaHSO_3 в зависимости от концентрации, моль/л, соли. Проверка решения системы уравнений

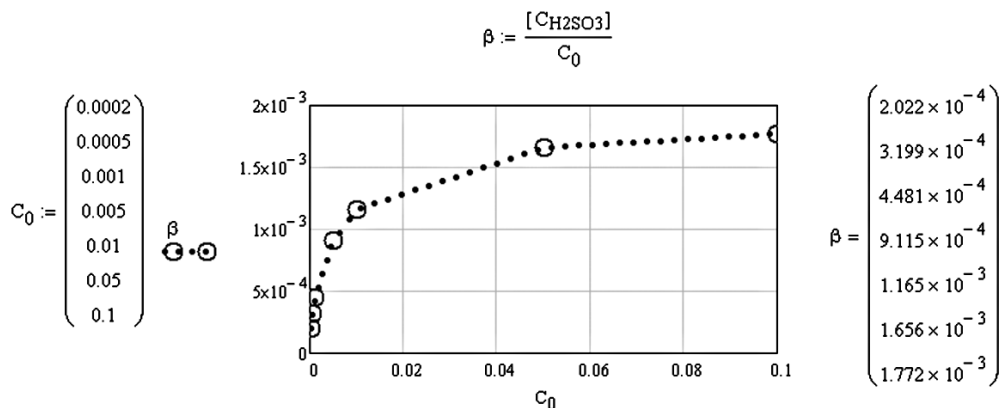
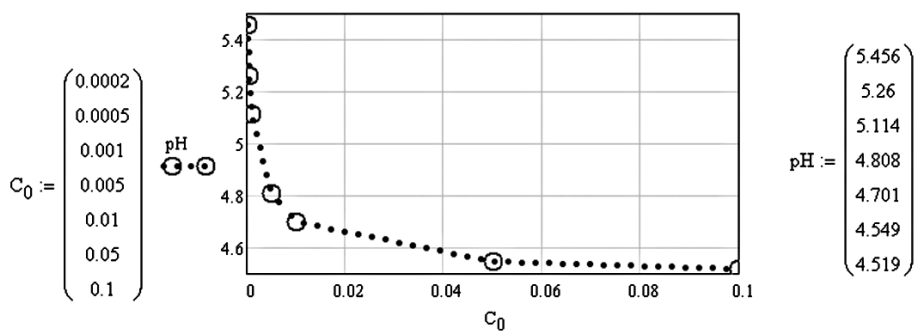


Рис. 2.17

pH и степень гидролиза раствора NaHSO_3 в зависимости от концентрации соли

Мы уже отмечали, что результаты расчетов — это повод к размышлению и осмыслению полученных результатов, а Mathcad-документ (комбинация текста, таблиц, графиков, формул и аппарата расчета) — и источник информации, и инструмент для исследования и анализа.

Проанализируйте результаты расчетов и обоснуйте ход зависимостей pH раствора KtHCO_3 и KtHSO_3 от концентрации соли.

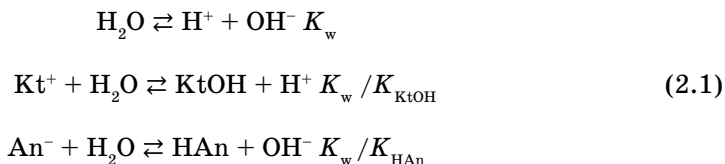
Сравните степень гидролиза NaHSO_3 , например, при концентрации соли C_0 равной 10^{-3} моль/л (рис. 2.17), с результатами, полученными при расчете β (с учетом только 1-й степени гидролиза), по уравнению

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C_0}}; \quad \beta = \sqrt{\frac{5,882 \cdot 10^{-13}}{10^{-3}}} = 2,425 \cdot 10^{-5}.$$

и обоснуйте полученные результаты.

2.1.4. pH РАСТВОРА СОЛИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ И СЛАБОГО ОСНОВАНИЯ

В работе [4] расчет равновесия — вычисление равновесных концентраций всех ионов и недиссоциированных молекул — и pH раствора при гидролизе соли слабой кислоты и слабого основания определяется из условий равновесия в растворе (1):



• уравнения электронейтральности раствора

$$[\text{H}^+] + [\text{Kt}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{An}^-], \quad (2.2)$$

• уравнения баланса соли по аниону

$$C = [\text{An}^-] + [\text{HAn}];$$

• уравнение баланса соли по катиону

$$C = [\text{Kt}^+] + [\text{KtOH}]. \quad (2.3)$$

Расчет равновесия — вычисление равновесных концентраций всех ионов и недиссоциированных молекул, находящихся в растворе — сводится к решению системы нелинейных уравнений, отражающих сопряженную систему равновесий, условие материального баланса и принцип электронейтральности раствора.

По-видимому, расчетные трудности при решении таких систем заставляли прибегать к приближениям при определении зависимости pH раствора от концентрации соли.

Комбинируя уравнения (2.2, 2.3), в [4] было получено протонное условие

$$[\text{H}^+] + [\text{HAn}] = [\text{OH}^-] + [\text{KtOH}]. \quad (2.4)$$

В случае, когда K_{KtOH} и K_{HAn} — величины того же порядка, что и концентрация соли, в уравнении электронейтральности (2.4) величинами $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ можно пренебречь. Тогда приближенное уравнение зависимости концентрации ионов водорода от концентрации соли примет вид [4]:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{HAn}} \cdot (K_{\text{KtOH}} + C)}{K_{\text{KtOH}} \cdot (K_{\text{HAn}} + C)}}. \quad (2.5)$$

Если же концентрация соли велика и величинами $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ можно пренебречь, как в уравнении электронейтральности (2.2), так и в протонном уравнении (2.4), после преобразований получают

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{HAn}}}{K_{\text{KtOH}}}}, \quad (2.6)$$

то есть концентрация ионов водорода в водном растворе бинарных солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот, не зависит от концентрации соли.

В работе [4] отмечается, что концентрация, при которой приближенное уравнение (2.6) перестает выполняться, зависит (но как зависит — умалчивается) от соотношения величин K_{KtOH} и K_{HAn} . Здесь же подчеркивается, что pH раствора

не зависит от концентрации только в одном случае — случае равенства констант диссоциации K_{KtOH} и K_{HAn} : подобная ситуация характерна для раствора уксусно-кислого аммония:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Несмотря на последнее утверждение, практически во всех учебниках и учебных пособиях, изданных на русском языке [22, 6, 23–26], отмечается независимость pH раствора от концентрации соли слабой кислоты и слабого основания.

В [23], например, лишь подчеркивается, что при гидролизе солей типа ацетата аммония образуется 6 разных частиц, и точный расчет всех концентраций и pH раствора таких солей возможен при решении шести независимых уравнений с шестью неизвестными. Забегая вперед, заметим, что именно этим мы и собираемся заняться, используя расчетные возможности математического пакета Mathcad.

В [24] отмечается, что количество ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, а следовательно, и их активности находятся в прямой зависимости от констант диссоциации и определяются соотношением

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{HAn}}}{K_{\text{KtOH}}},$$

которое справедливо при близости констант диссоциации K_{KtOH} и K_{HAn} .

В [25] отмечается, что при гидролизе соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, количество ионов $[\text{H}^+]$ определяется соотношением:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{KtOH}}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{An}^-]}{K_{\text{HAn}}},$$

которое, принимая, что для большинства случаев $[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = C$ преобразуется в уравнение (2.5). И, если $C \gg K_{\text{HAn}}$ и $C \gg K_{\text{KtOH}}$, расчеты снова приводят к уравнению (2.6). Случай, когда условия $C \gg K_{\text{HAn}}$ и $C \gg K_{\text{KtOH}}$ не выполняются, в [25] не рассмотрены.

При допущении равенства концентраций непрогидролизованной части соли общей концентрации и равенства степени гидролиза по катиону и аниону в [26] получают приближенное расчетное уравнение (2.6). Однако отмечается, что эта формула позволяет осуществлять только приблизительные расчеты, что независимость, согласно этой формуле, величин pH раствора от разбавления не соответствует эксперименту. Отмечается так же, что степени гидролиза по катиону и аниону строго равны только при условии

$$pK_{\text{HAn}} = pK_{\text{KtOH}}.$$

Пренебрежение в протонном уравнении (2.4) величинами $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ равносильно утверждению, что равновесные концентрации продуктов гидролиза равны между собой:

$$[\text{KtOH}] = [\text{HAn}].$$

Тогда не только концентрация ионов водорода, но и степень гидролиза β в водном растворе бинарных солей, образованных катионами слабых оснований и анионами слабых кислот, не зависит от концентрации соли:

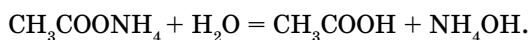
$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кТОН}} \cdot K_{\text{НАн}}}}, \quad (2.7)$$

и, во что верится с трудом, не различается [6, 23–26] степень гидролиза по катиону и аниону.

Средства Mathcad позволяют провести расчет равновесного состава, а следовательно, и pH раствора при гидролизе солей слабой кислоты и слабого основания, решив систему уравнений, описывающих все равновесия системы, охарактеризованные соответствующими константами равновесия, а также уравнения материального баланса и электронейтральности. Средства Mathcad позволяют также исследовать влияние разбавления на равновесный состав, pH раствора и степень гидролиза по катиону и аниону.

Mathcad-документы (рис. 2.18–2.26) иллюстрируют методологию такого подхода.

Пример 2.9, в котором исследуется — в зависимости от разведения — равновесный состав и pH водного раствора уксуснокислого аммония (случай равенства констант диссоциации $K_{\text{кТОН}} = K_{\text{НАн}}$):

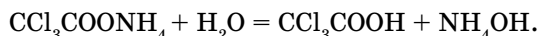


Допуская, что концентрации ионов малы, будем считать систему идеальной, коэффициент активности — равным единице и pH раствора рассчитывать как $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.

Предположение об идеальности системы справедливо: даже «в уме можно прикинуть» значение ионной силы раствора и значение коэффициента активности. Расчеты показывают, что в рассматриваемом случае действительно величинами $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ можно пренебречь и в уравнении электронейтральности (2.2), и в протонном уравнении (2.4), что «работает» уравнение (2.6): концентрация ионов водорода не зависит от концентрации соли.

Однако при различии в значениях констант диссоциации наблюдается несколько иная картина.

Пример 2.10, в котором исследуется — в зависимости от разведения — равновесный состав и pH водного раствора трихлоруксуснокислого аммония (рис. 2.20–2.22) — случай резкого различия констант диссоциации $K_{\text{НАн}} \gg K_{\text{кТОН}}$:

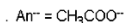
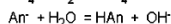
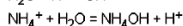
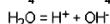
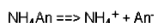


И снова — в некотором приближении — будем считать систему идеальной, коэффициент активности — равным единице и pH раствора рассчитывать как $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.

Результаты расчетов подтверждают справедливость наших предположений о различии степени гидролиза по катиону и аниону.

Сравним полученные результаты (рис. 2.23) с расчетом pH по уравнениям (2.5 и 2.6).

Химическая модель системы:



Константы диссоциации и константа воды при 298K:

$$K_{d1} := 1.75 \cdot 10^{-5} \quad K_d := 1.75 \cdot 10^{-5} \quad K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad C_0 := 0.0001$$

Математическая модель исследуемой системы:

Уравнение, определяющее равновесие гидролиза катиона:

$$\frac{[\text{C}_{\text{NH4OH}}][\text{C}_{\text{H}^+}]}{[\text{C}_{\text{NH4}^+}]} = \frac{K_w}{K_{d1}}$$

Уравнение, определяющее равновесие гидролиза аниона:

$$\frac{[\text{C}_{\text{HAn}}][\text{C}_{\text{OH}^-}]}{[\text{C}_{\text{An}^-}]} = \frac{K_w}{K_d}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидов:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}][\text{C}_{\text{OH}^-}] = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}] + [\text{C}_{\text{NH4}^+}] = [\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{C}_{\text{OH}^-}]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$[\text{C}_{\text{NH4}^+}] + [\text{C}_{\text{NH4OH}}] = C_0$$

$$[\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{C}_{\text{HAn}}] = C_0$$

$$\text{Find}\left([\text{C}_{\text{H}^+}], [\text{C}_{\text{An}^-}], [\text{C}_{\text{HAn}}], [\text{C}_{\text{NH4}^+}], [\text{C}_{\text{NH4OH}}], [\text{C}_{\text{OH}^-}]\right)^T \text{ float, 5} \rightarrow \begin{pmatrix} -0.0001175 & -0.0000175 & 0.0001175 & 0.0001 & -4.8631\text{e-}10 & -8.5109\text{e-}11 \\ -8.5109\text{e-}11 & 0.0001 & -4.8631\text{e-}10 & -0.0000175 & 0.0001175 & -0.0001175 \\ -1.0\text{e-}7 & 0.00010057 & -5.7471\text{e-}7 & 0.00010057 & -5.7471\text{e-}7 & -1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 & 0.000099432 & 5.6818\text{e-}7 & 0.000099432 & 5.6818\text{e-}7 & 1.0\text{e-}7 \end{pmatrix}$$

Рис. 2.18

Расчет равновесных концентраций частиц в водном 0,0001 М растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при 298 К. Символьное решение системы уравнений

$$C_0 = \begin{pmatrix} 0.0001 \\ 0.0005 \\ 0.001 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad [\text{C}_{\text{H}^+}] = \begin{pmatrix} 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \end{pmatrix} \quad [\text{C}_{\text{An}^-}] = \begin{pmatrix} 0.00009943182 \\ 4.9716 \times 10^{-4} \\ 9.9432 \times 10^{-4} \\ 4.9716 \times 10^{-3} \\ 9.9432 \times 10^{-3} \\ 0.049718 \\ 0.099432 \end{pmatrix} \quad [\text{C}_{\text{HAn}}] = \begin{pmatrix} 5.6818 \times 10^{-7} \\ 2.8409 \times 10^{-6} \\ 5.6818 \times 10^{-6} \\ 2.8409 \times 10^{-5} \\ 5.6818 \times 10^{-5} \\ 2.8409 \times 10^{-4} \\ 5.6818 \times 10^{-4} \end{pmatrix} \quad [\text{C}_{\text{NH4}^+}] = \begin{pmatrix} 0.00009943182 \\ 4.9716 \times 10^{-4} \\ 9.9432 \times 10^{-4} \\ 4.9716 \times 10^{-3} \\ 9.9432 \times 10^{-3} \\ 0.049718 \\ 0.099432 \end{pmatrix} \quad [\text{C}_{\text{NH4OH}}] = \begin{pmatrix} 5.681818\text{e-}7 \\ 2.8409 \times 10^{-6} \\ 5.6818 \times 10^{-6} \\ 2.8409 \times 10^{-5} \\ 5.6818 \times 10^{-5} \\ 2.8409 \times 10^{-4} \\ 5.6818 \times 10^{-4} \end{pmatrix} \quad [\text{C}_{\text{OH}^-}] = \begin{pmatrix} 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \\ 1.0\text{e-}7 \end{pmatrix}$$

$$\text{pH} := -\log([\text{C}_{\text{H}^+}]) \quad \text{pH} = 7 \quad i := 0, 1, \dots, 6$$

Проверка решения системы уравнений

$$\frac{[\text{C}_{\text{NH4OH}}][\text{C}_{\text{H}^+}]}{[\text{C}_{\text{NH4}^+}]} = \frac{K_w}{K_{d1}} \quad \frac{K_w}{K_{d1}} = 5.7143 \times 10^{-10} \quad \frac{[\text{C}_{\text{HAn}}][\text{C}_{\text{OH}^-}]}{[\text{C}_{\text{An}^-}]} = \frac{K_w}{K_d} \quad \frac{K_w}{K_d} = 5.7143 \times 10^{-10} \quad [\text{C}_{\text{H}^+}][\text{C}_{\text{OH}^-}] = K_w \quad K_w = 1 \times 10^{-14}$$

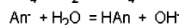
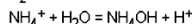
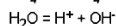
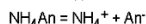
$$\frac{([\text{C}_{\text{NH4OH}}])_i ([\text{C}_{\text{H}^+}])_i}{([\text{C}_{\text{NH4}^+}])_i} = \frac{([\text{C}_{\text{HAn}}])_i ([\text{C}_{\text{OH}^-}])_i}{([\text{C}_{\text{An}^-}])_i} = \frac{([\text{C}_{\text{H}^+}])_i ([\text{C}_{\text{OH}^-}])_i}{1 \cdot 10^{-14}}$$

5.7143·10 ⁻¹⁰	5.7143·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁴
5.7143·10 ⁻¹⁰	5.7143·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁴
5.7143·10 ⁻¹⁰	5.7143·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁴
5.7143·10 ⁻¹⁰	5.7143·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁴
5.7143·10 ⁻¹⁰	5.7143·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁴
5.7143·10 ⁻¹⁰	5.7143·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁴
5.7143·10 ⁻¹⁰	5.7143·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹⁴

Рис. 2.19

Равновесные концентрации частиц при диссоциации $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в водном растворе при 298 К в зависимости от концентрации соли, моль/л. Проверка решения системы уравнений

Химическая модель системы: $\text{An}^- = \text{CCl}_3\text{COO}^-$



Константы диссоциации и константа воды при 298K:

$$K_{d,1} := 1.75 \cdot 10^{-5} \quad K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad K_d := 0.2 \quad \frac{K_w}{K_{d,1}} = 5.7143 \times 10^{-10} \quad \frac{K_w}{K_d} = 5 \times 10^{-14} \quad C_0 := 0.001$$

Математическая модель исследуемой системы..

Уравнение, определяющее равновесие гидролиза катиона:

$$\frac{[\text{C}_{\text{NH4OH}}][\text{C}_{\text{H}^+}]}{[\text{C}_{\text{NH4}^+}]} = \frac{K_w}{K_{d,1}}$$

Уравнение, определяющее равновесие гидролиза аниона:

$$\frac{[\text{C}_{\text{HAn}}][\text{C}_{\text{OH}^-}]}{[\text{C}_{\text{An}^-}]} = \frac{K_w}{K_d}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидов:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}][\text{C}_{\text{OH}^-}] = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}] + [\text{C}_{\text{NH4}^+}] = [\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{C}_{\text{OH}^-}]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$[\text{C}_{\text{NH4}^+}] + [\text{C}_{\text{NH4OH}}] = C_0$$

$$[\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{C}_{\text{HAn}}] = C_0$$

$$\text{Find}\left([\text{C}_{\text{H}^+}], [\text{C}_{\text{An}^-}], [\text{C}_{\text{HAn}}], [\text{C}_{\text{NH4}^+}], [\text{C}_{\text{NH4OH}}], [\text{C}_{\text{OH}^-}]\right)^T \text{ float}, 5 \rightarrow \begin{pmatrix} 7.6019\text{e-}7 & 0.001 & 3.8999\text{e-}9 & 0.00099925 & 7.5098\text{e-}7 & 1.3152\text{e-}8 \\ -0.201 & -0.2 & 0.201 & 0.001 & -2.8429\text{e-}12 & -4.9751\text{e-}14 \\ -7.6112\text{e-}7 & 0.001 & -3.7253\text{e-}9 & 0.0010008 & -7.5156\text{e-}7 & -1.3142\text{e-}8 \\ 0.5 & 0 & 0 & -0.000017501 & 0.0010175 & -0.0010175 \end{pmatrix}$$

$$[\text{C}_{\text{H}^+}] := 7.6019\text{e-}7 \quad \text{pH} := -\log([\text{C}_{\text{H}^+}]) \quad \text{pH} = 6.119$$

Рис. 2.20

Расчет равновесных концентраций частиц в 0,001 М водном растворе трихлоруксусного аммония при 298 К. Символьный вывод решения системы уравнений

$$C_{\text{An}^-} := \begin{pmatrix} 0.0001 \\ 0.0005 \\ 0.001 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.1 \end{pmatrix} [\text{C}_{\text{H}^+}] := \begin{pmatrix} 2.5881 \times 10^{-7} \\ 5.4335 \times 10^{-7} \\ 7.6019\text{e-}7 \\ 0.000001672 \\ 0.0000023344 \\ 0.0000047812 \\ 0.0000061721 \end{pmatrix} [\text{C}_{\text{An}^-}] := \begin{pmatrix} 9.998 \times 10^{-5} \\ 4.99 \times 10^{-4} \\ 0.001 \\ 4.9996 \times 10^{-3} \\ 0.0099999 \\ 0.049999 \\ 0.099997 \end{pmatrix} [\text{C}_{\text{HAn}}] := \begin{pmatrix} 1.2667 \times 10^{-10} \\ 1.2912 \times 10^{-9} \\ 3.8999\text{e-}9 \\ 4.1851\text{e-}8 \\ 1.1682\text{e-}7 \\ 0.0000011956 \\ 0.0000030863 \end{pmatrix} [\text{C}_{\text{NH4}^+}] := \begin{pmatrix} 9.978 \times 10^{-5} \\ 4.9947 \times 10^{-4} \\ 0.00099925 \\ 0.0049983 \\ 0.0099976 \\ 0.049994 \\ 0.099991 \end{pmatrix} [\text{C}_{\text{NH4OH}}] := \begin{pmatrix} 2.1992 \times 10^{-7} \\ 5.2578 \times 10^{-7} \\ 7.5098\text{e-}7 \\ 0.000001708 \\ 0.000002447 \\ 0.0000059747 \\ 0.0000092569 \end{pmatrix} [\text{C}_{\text{OH}^-}] := \begin{pmatrix} 3.9472 \times 10^{-8} \\ 1.9362 \times 10^{-8} \\ 1.3152\text{e-}8 \\ 5.9801\text{e-}9 \\ 4.2834\text{e-}9 \\ 2.0914\text{e-}9 \\ 1.6201\text{e-}9 \end{pmatrix}$$

$$i := 0, 1, \dots, 6$$

$$\frac{[\text{C}_{\text{NH4OH}}][\text{C}_{\text{H}^+}]}{[\text{C}_{\text{NH4}^+}]} = \frac{K_w}{K_{d,1}} \quad \frac{K_w}{K_{d,1}} = 5.7143 \times 10^{-10}$$

$$\frac{([\text{C}_{\text{NH4OH}}])_i ([\text{C}_{\text{H}^+}])_i}{([\text{C}_{\text{NH4}^+}])_i} = \frac{([\text{C}_{\text{HAn}}])_i ([\text{C}_{\text{OH}^-}])_i}{([\text{C}_{\text{An}^-}])_i} = \frac{K_w}{K_d} \quad \frac{K_w}{K_d} = 5 \times 10^{-14}$$

$$([\text{C}_{\text{H}^+}])_i ([\text{C}_{\text{OH}^-}])_i = K_w$$

$5.7043 \cdot 10^{-10}$
$5.7197 \cdot 10^{-10}$
$5.7132 \cdot 10^{-10}$
$5.7135 \cdot 10^{-10}$
$5.7136 \cdot 10^{-10}$
$5.7139 \cdot 10^{-10}$
$5.714 \cdot 10^{-10}$

$5.0009 \cdot 10^{-14}$
$5.0101 \cdot 10^{-14}$
$5.1291 \cdot 10^{-14}$
$5.0059 \cdot 10^{-14}$
$5.0039 \cdot 10^{-14}$
$5.0011 \cdot 10^{-14}$
$5.0003 \cdot 10^{-14}$

$1.0216 \cdot 10^{-14}$
$1.052 \cdot 10^{-14}$
$9.998 \cdot 10^{-15}$
$9.9987 \cdot 10^{-15}$
$9.9992 \cdot 10^{-15}$
$9.9994 \cdot 10^{-15}$
$9.9994 \cdot 10^{-15}$

Рис. 2.21

Равновесные концентрации частиц в растворе трихлоруксусного аммония в зависимости от концентрации соли, моль/л. Проверка решения системы уравнений

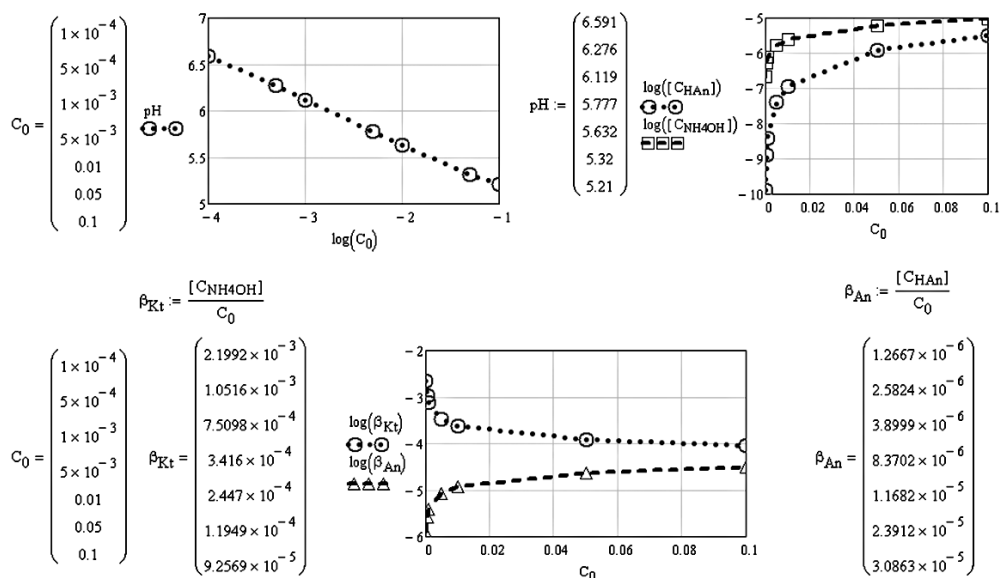


Рис. 2.22

pH и степень гидролиза по катиону и аниону водного раствора трихлоруксусного аммония при 298 K в зависимости от концентрации соли, моль/л

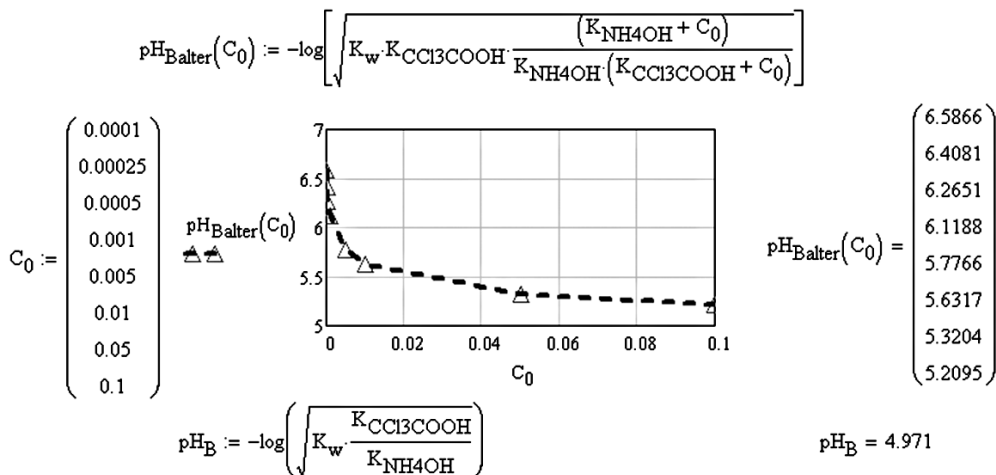


Рис. 2.23

pH водного раствора CCl_3COONH_4 при 298 K в зависимости от концентрации соли, моль/л. pH_{Balter} — расчёт по уравнению (2.5); pH_B — расчёт по уравнению (2.6)

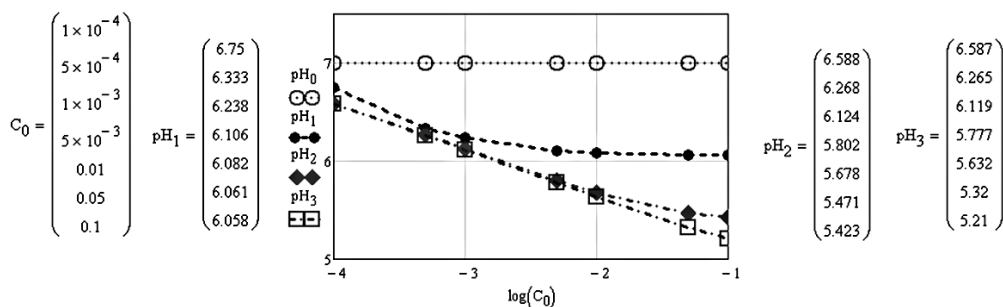


Рис. 2.24

pH водного раствора соли в зависимости от ее концентрации: уксусный аммоний (pH_0), хлоруксусный аммоний (pH_1), дихлоруксусный аммоний (pH_2) и трихлоруксусный аммоний (pH_3)

На рисунках 2.24–2.26 показано, как изменяется pH, равновесные концентрации частиц в растворе и степень гидролиза солей аммония, образованных уксусной, хлор-, дихлор- и трихлоруксусной кислотами.

Водородный показатель среды в растворе соли CH_3COONH_4 близок к 7 в силу малого различия в значениях констант диссоциации кислоты и основания [7], образующихся при гидролизе соли, и незначительно зависит от концентрации соли в исследованном интервале $0,1-1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2.24).

В то же время pH растворов солей аммония, образованных хлорзамещенными кислотами, заметно уменьшается с разбавлением. Зависимость pH раствора от концентрации соли тем значительнее, чем больше отличаются друг от друга величины K_d кислоты и K_d основания образующихся при гидролизе. Поскольку в приведенных примерах $K_{d \text{ кислоты}} > K_{d \text{ основания}}$, pH растворов солей находится в области кислых значений ($pH < 7$).

Эти выводы подтверждают расчеты равновесного состава водных растворов гидролизующихся солей, приведенные на рисунке 2.25. Равновесные концентрации продуктов гидролиза соли $CH_2ClCOONH_4$ при высоких концентрациях растворенного вещества ($10^{-1} \div 10^{-2}$ моль/л, когда гидролиз идет слабо) практически одинаковы и различаются при более низких концентрациях (с разбавлением раствора соли гидролиз усиливается). С разбавлением растворов равновесный состав меняется тем больше, чем сильнее различаются между собой значения констант диссоциации кислоты и основания, образующимися соль, как это происходит в случаях с солями $CHCl_2COONH_4$ и CCl_3COONH_4 .

Рисунок 2.26 дает возможность проанализировать влияние концентрации соли на степень ее гидролиза β по катиону и аниону. Так же, как pH среды и равновесный состав, значения β зависят от концентрации раствора соли, что наиболее выражено при значительных различиях в значениях констант диссоциации слабых электролитов, образующихся в результате гидролиза соли.

Вернемся к рисунку 2.22. Из результатов расчетов, представленных на нем, следует, что в уравнении электронейтральности (2.2) величинами $[H^+]$ и $[OH^-]$ можно пренебречь, поскольку $[Kt^+] = [An^-]$. Следовательно, зависимость концентрации ионов водорода, а значит, и зависимость pH раствора (рис. 2.23) от концентрации соли можно описать уравнением (2.5). Однако в протонном уравнении

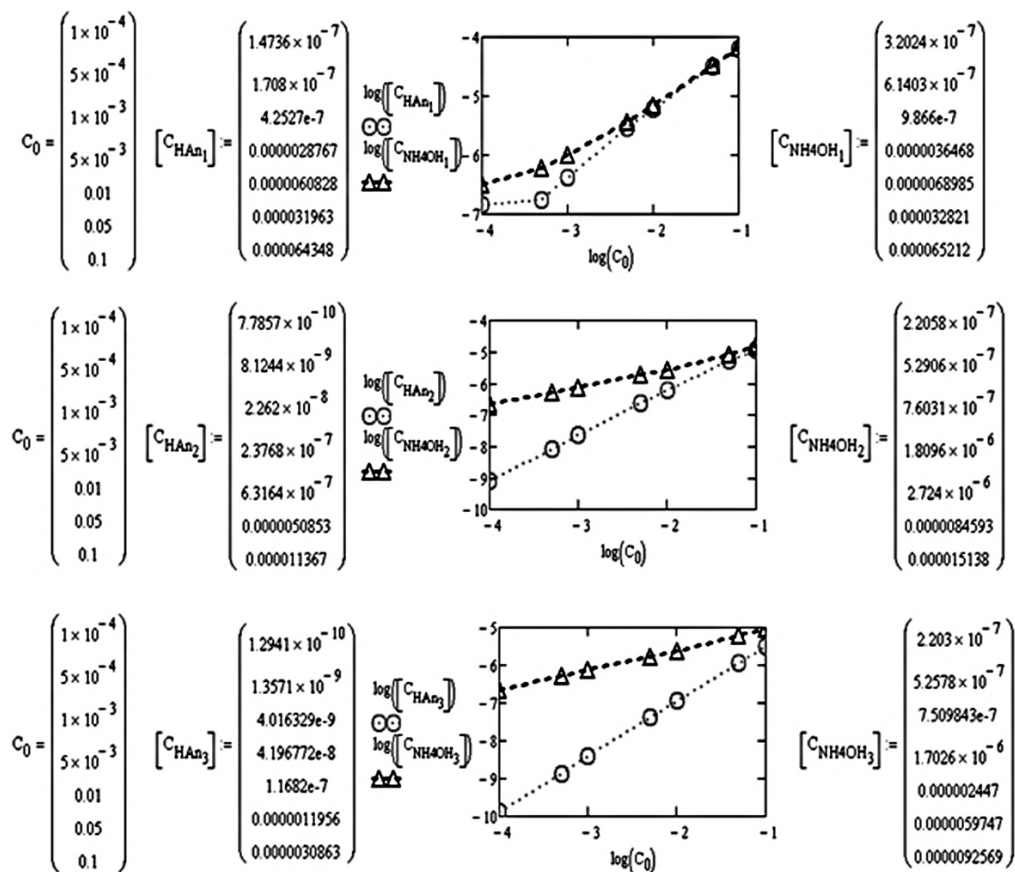


Рис. 2.25

Концентрации продуктов гидролиза по катиону C_{NH_4OH} и аниону C_{HAn} в зависимости от разведения в системе хлоркусуный аммоний ($C_{NH_4OH_1}$, C_{HAn_1}) — вода, дихлоркусуный аммоний ($C_{NH_4OH_2}$, C_{HAn_2}) — вода и трихлоркусуный аммоний ($C_{NH_4OH_3}$, C_{HAn_3}) — вода

(2.4) величины $[H^+]$ и $[OH^-]$ игнорировать нельзя, так как $[HAn] \neq [KtOH]$.

Уравнение (2.6) не работает (рис. 2.23), поскольку не соблюдаются одновременно условия: величинами $[H^+]$ и $[OH^-]$ можно пренебречь и в уравнении электронейтральности (2.2), и в протонном уравнении (2.4).

Анализ рис. 2.20 и 2.21 показывает, что приближение — считать систему идеальной, коэффициент активности — равным единице — по-видимому, не всегда справедливо, особенно при концентрациях соли, близких к 0,1 М. Разумеется, средства Mathcad позволяют провести расчет равновесного состава, учитывая возможную неидеальность системы. Расчет коэффициентов активности будем вести по уравнению расширенного закона теории Дебая–Хюккеля:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I(C)}}{1 + 3,3 \cdot \alpha_A \cdot \sqrt{I(C)}},$$

где α_A — эффективный диаметр гидратированного иона в нанометрах (табл. II с. 53).

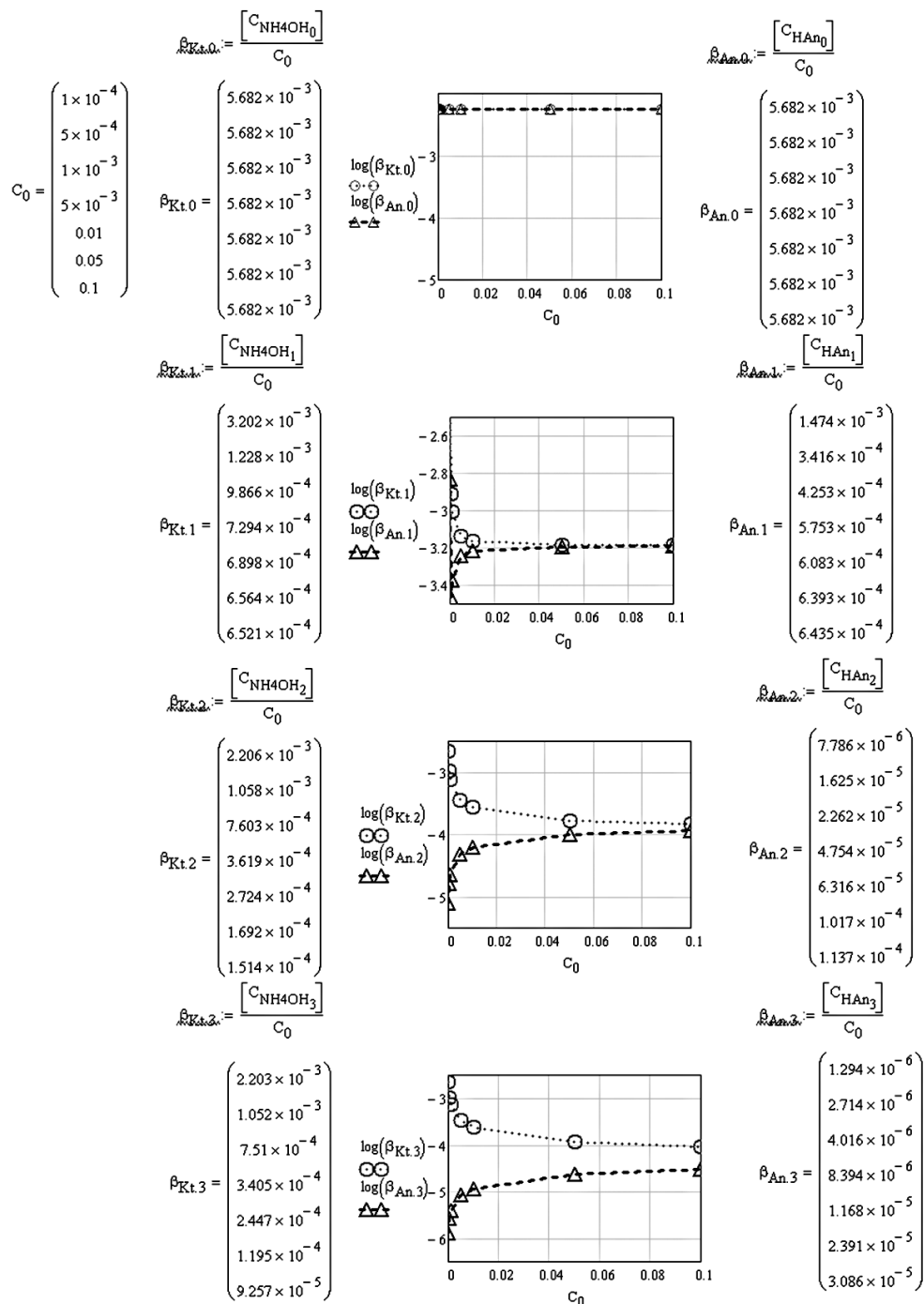


Рис. 2.26

Степень гидролиза по катиону и аниону в зависимости от концентрации соли в водном растворе: уксусный аммоний ($\beta_{Kt,0}$, $\beta_{An,0}$), хлоруксусный аммоний ($\beta_{Kt,1}$, $\beta_{An,1}$), дихлоруксусный аммоний ($\beta_{Kt,2}$, $\beta_{An,2}$) и трихлоруксусный аммоний ($\beta_{Kt,3}$, $\beta_{An,3}$)

Пример 2.11, в котором исследуется равновесный состав и pH раствора при гидролизе трихлоруксусного аммония, учитывая неидеальность системы (рис. 2.27).

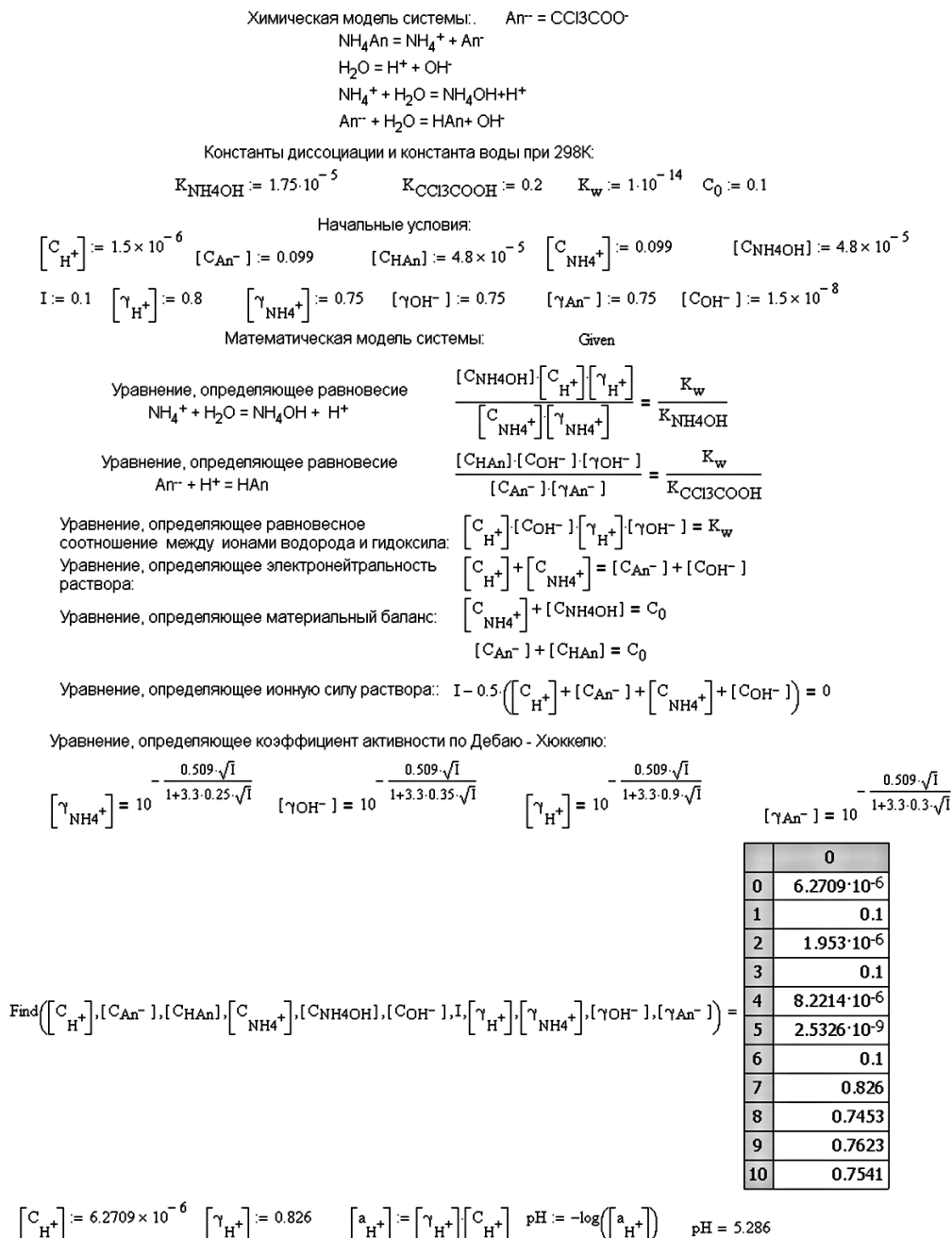
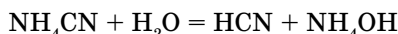


Рис. 2.27

Равновесные концентрации частиц 0,1 М водного раствора $\text{CCl}_3\text{COONH}_4$ при 298 К

Пример 2.12, в котором исследуется — в зависимости от разведения — равновесный состав и pH раствора при гидролизе цианида аммония (рис. 2.28–2.30) — случай резкого различия констант диссоциации $K_{\text{KtOH}} \gg K_{\text{HAN}}$



Обратите внимание: при изменении концентрации соли от 0,1 до 0,0001М (в тысячу раз!) pH раствора изменяется всего лишь на 0,1 — раствор соли NH_4CN обладает прекрасными буферными свойствами. Отметим, что такие же свойства характерны для растворов некоторых других солей, образованных слабым

Химическая модель исследуемой системы. $\text{An}^- = \text{CN}^-$
 $\text{NH}_4\text{An} = \text{NH}_4^+ + \text{An}^-$
 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$
 $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HAN} + \text{OH}^-$

$K_{d1} := 1.75 \cdot 10^{-5}$ $K_d := 7.9 \cdot 10^{-10}$ $K_w := 1 \cdot 10^{-14}$ $C_0 := 0.0001$

Математическая модель исследуемой системы:

Given

$$\frac{[\text{CNH}_4\text{OH}][\text{C}_{\text{H}^+}]}{[\text{C}_{\text{NH}_4^+}]} = \frac{K_w}{K_{d1}} \quad \text{Уравнение, определяющее равновесие}$$

$$\frac{[\text{CHAN}][\text{C}_{\text{OH}^-}]}{[\text{C}_{\text{An}^-}]} = \frac{K_w}{K_d} \quad \text{Уравнение, определяющее равновесие}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксид-ионами:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}][\text{C}_{\text{OH}^-}] = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}] + [\text{C}_{\text{NH}_4^+}] = [\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{C}_{\text{OH}^-}]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$[\text{C}_{\text{NH}_4^+}] + [\text{CNH}_4\text{OH}] = C_0$$

$$[\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{CHAN}] = C_0$$

Find $([\text{C}_{\text{H}^+}], [\text{C}_{\text{An}^-}], [\text{CHAN}], [\text{C}_{\text{NH}_4^+}], [\text{CNH}_4\text{OH}], [\text{C}_{\text{OH}^-}])^T \text{ Result} \rightarrow$

$$\begin{pmatrix} 8.51899222e-10 & 0.0000481150115 & 0.0000518849885 & 0.0000598526373 & 0.0000401473627 & 0.0000117384777 \\ -0.000100001461 & -7.89994696e-10 & 0.00010000079 & 0.000100000571 & -5.71423486e-10 & -9.99985386e-11 \\ -6.73197017e-10 & 0.00067635259 & -0.00057635259 & 0.000661498771 & -0.000561498771 & -0.0000148544924 \\ -7.8714056e-11 & 0.000111066443 & -0.000011066443 & -0.000015975591 & 0.000115975591 & -0.000127042113 \end{pmatrix}$$

$[\text{C}_{\text{H}^+}] := 8.51899222e-10$ $\text{pH} := -\log([\text{C}_{\text{H}^+}])$ $\text{pH} = 9.07$

Рис. 2.28

Равновесные концентрации частиц 0,001 М водного раствора NH_4CN при 298К

$i = 0, 1, \dots, 7$

$[\text{C}_{\text{H}^+}] =$	$[\text{C}_{\text{An}^-}] =$	$[\text{CHAN}] =$	$[\text{C}_{\text{NH}_4^+}] =$	$[\text{CNH}_4\text{OH}] =$	$[\text{C}_{\text{OH}^-}] =$
$\begin{pmatrix} 0.0001 \\ 0.00025 \\ 0.0005 \\ 0.001 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 8.51899e-10 \\ 7.4829 \times 10^{-10} \\ 7.11036495e-10 \\ 6.91726061e-10 \\ 6.759 \times 10^{-10} \\ 6.7389 \times 10^{-10} \\ 6.7229 \times 10^{-10} \\ 6.7209 \times 10^{-10} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00004811 \\ 1.2839 \times 10^{-4} \\ 0.00026315 \\ 0.00053316 \\ 2.6946 \times 10^{-3} \\ 5.3966 \times 10^{-3} \\ 0.027012 \\ 0.054 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.000051885 \\ 1.2161 \times 10^{-4} \\ 0.00023685 \\ 0.00046683802 \\ 2.3054 \times 10^{-3} \\ 4.6034 \times 10^{-3} \\ 0.022988 \\ 0.046 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0000598526 \\ 1.4175 \times 10^{-4} \\ 0.00027721 \\ 0.000547617879 \\ 2.7094 \times 10^{-3} \\ 5.4114 \times 10^{-3} \\ 0.027027 \\ 0.054 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00004014736 \\ 1.0825 \times 10^{-4} \\ 0.00022785239 \\ 0.000452382121 \\ 2.2906 \times 10^{-3} \\ 4.5886 \times 10^{-3} \\ 0.022973 \\ 0.046 \end{pmatrix}$

$\frac{([\text{CNH}_4\text{OH}])_i ([\text{C}_{\text{H}^+}]_i)}{([\text{C}_{\text{NH}_4^+}]_i)} = \frac{K_w}{K_{d1}} = 5.7143 \times 10^{-10}$ $\frac{([\text{CHAN}])_i ([\text{C}_{\text{OH}^-}]_i)}{([\text{C}_{\text{An}^-}]_i)} = \frac{K_w}{K_d} = 1.2638 \times 10^{-5}$ $\frac{([\text{C}_{\text{H}^+}]_i) ([\text{C}_{\text{OH}^-}]_i)}{K_w} = 1 \times 10^{-14}$

$5.7143 \cdot 10^{-10}$	$1.2942 \cdot 10^{-5}$	$1.0223 \cdot 10^{-14}$
$5.7145 \cdot 10^{-10}$	$1.2638 \cdot 10^{-5}$	$9.9999 \cdot 10^{-15}$
$5.7144 \cdot 10^{-10}$	$1.2638 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-15}$
$5.7143 \cdot 10^{-10}$	$1.2638 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-14}$
$5.7142 \cdot 10^{-10}$	$1.2638 \cdot 10^{-5}$	$9.9999 \cdot 10^{-15}$
$5.7143 \cdot 10^{-10}$	$1.2638 \cdot 10^{-5}$	$9.9999 \cdot 10^{-15}$
$5.7145 \cdot 10^{-10}$	$1.2639 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-14}$
$5.7252 \cdot 10^{-10}$	$1.2675 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-14}$

Рис. 2.29

Равновесные концентрации частиц в водном растворе NH_4CN при 298 К в зависимости от концентрации соли, моль/л. Проверка решения системы уравнений

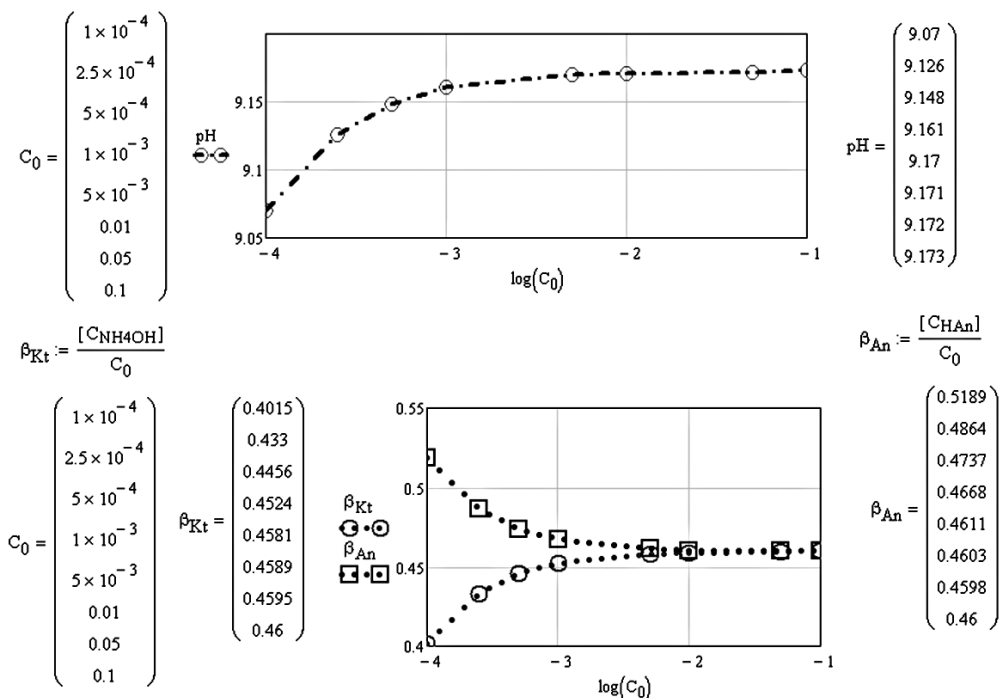


Рис. 2.30

рН и степень гидролиза по катиону и аниону водного раствора NH_4CN при 298 К в зависимости от концентрации соли, моль/л

основанием и слабой кислотой, например, тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7$), карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$) и др.

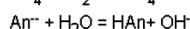
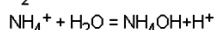
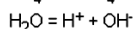
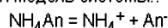
Пример 2.13, в котором исследуется равновесный состав и рН раствора при гидролизе цианида аммония, учитывая неидеальность системы. Расчет коэффициентов активности будем вести по уравнению расширенного закона теории Дебая–Хюккеля (рис 2.31).

Как уже отмечалось выше, результаты расчетов — это, прежде всего, повод к размышлениям и к осмыслению полученных результатов.

Объясните:

- влияние природы гидролизующихся солей на зависимость рН раствора (рис. 2.32) от концентрации,
- почему столь различается ход зависимостей степеней гидролиза по катиону и аниону (рис. 2.33) в растворах NH_4CN и CCl_3COONH_4 ,
- чем вызвано различие в значениях степеней гидролиза по катиону и аниону при малых значениях концентраций соли,
- почему эти различия уменьшаются при увеличении концентраций.

Химическая модель системы: $\text{An}^- = \text{CN}^-$



Константы диссоциации и константа воды при 298K:

$$K_{d1} := 1.75 \cdot 10^{-5} \quad K_d := 7.9 \cdot 10^{-10} \quad K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad C_0 := 0.0005$$

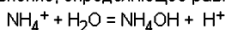
Начальные условия:

$$\begin{aligned} [\text{C}_{\text{H}^+}] &:= 7.5 \times 10^{-10} & [\text{C}_{\text{An}^-}] &:= 0.00025 & [\text{C}_{\text{HAn}}] &:= 0.00025 & [\text{C}_{\text{NH}_4^+}] &:= 0.00025 & [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}] &:= 0.00025 \\ I &:= 0.0005 & [\gamma_{\text{H}^+}] &:= 0.95 & [\gamma_{\text{NH}_4^+}] &:= 0.95 & [\gamma_{\text{OH}^-}] &:= 0.95 & [\gamma_{\text{An}^-}] &:= 0.95 & [\text{C}_{\text{OH}^-}] &:= 1.5 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Математическая модель системы:

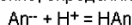
Given

Уравнение, определяющее равновесие



$$\frac{[\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}][\text{C}_{\text{H}^+}][\gamma_{\text{H}^+}]}{[\text{C}_{\text{NH}_4^+}][\gamma_{\text{NH}_4^+}]} = \frac{K_w}{K_{d1}}$$

Уравнение, определяющее равновесие



$$\frac{[\text{C}_{\text{HAn}}][\text{C}_{\text{OH}^-}][\gamma_{\text{OH}^-}]}{[\text{C}_{\text{An}^-}][\gamma_{\text{An}^-}]} = \frac{K_w}{K_d}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидом:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}][\text{C}_{\text{OH}^-}][\gamma_{\text{H}^+}][\gamma_{\text{OH}^-}] = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[\text{C}_{\text{H}^+}] + [\text{C}_{\text{NH}_4^+}] = [\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{C}_{\text{OH}^-}]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$[\text{C}_{\text{NH}_4^+}] + [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}] = C_0$$

$$[\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{C}_{\text{HAn}}] = C_0$$

$$\text{Уравнение, определяющее ионную силу раствора: } I - 0.5 \left([\text{C}_{\text{H}^+}] + [\text{C}_{\text{An}^-}] + [\text{C}_{\text{NH}_4^+}] + [\text{C}_{\text{OH}^-}] \right) = 0$$

Уравнение, определяющее коэффициент активности по Дебаю - Хюккелю:

$$[\gamma_{\text{NH}_4^+}] = 10^{-\frac{0.509 \cdot \sqrt{I}}{1+3.3 \cdot 0.25 \cdot \sqrt{I}}} \quad [\gamma_{\text{OH}^-}] = 10^{-\frac{0.509 \cdot \sqrt{I}}{1+3.3 \cdot 0.35 \cdot \sqrt{I}}} \quad [\gamma_{\text{H}^+}] = 10^{-\frac{0.509 \cdot \sqrt{I}}{1+3.3 \cdot 0.9 \cdot \sqrt{I}}} \quad [\gamma_{\text{An}^-}] = 10^{-\frac{0.509 \cdot \sqrt{I}}{1+3.3 \cdot 0.3 \cdot \sqrt{I}}}$$

$$\text{Find}([\text{C}_{\text{H}^+}], [\text{C}_{\text{An}^-}], [\text{C}_{\text{HAn}}], [\text{C}_{\text{NH}_4^+}], [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}], [\text{C}_{\text{OH}^-}], I, [\gamma_{\text{H}^+}], [\gamma_{\text{NH}_4^+}], [\gamma_{\text{OH}^-}], [\gamma_{\text{An}^-}]) =$$

	0
0	$7.2524 \cdot 10^{-10}$
1	$2.6542 \cdot 10^{-4}$
2	$2.3458 \cdot 10^{-4}$
3	$2.7974 \cdot 10^{-4}$
4	$2.2026 \cdot 10^{-4}$
5	$1.4321 \cdot 10^{-5}$
6	$2.7974 \cdot 10^{-4}$
7	0.9815
8	0.9809
9	0.981
10	0.9809

$$[\text{C}_{\text{H}^+}] := 7.2524 \times 10^{-10} \quad [\gamma_{\text{H}^+}] := 0.9815 \quad [\text{a}_{\text{H}^+}] := [\gamma_{\text{H}^+}] [\text{C}_{\text{H}^+}] \quad \text{pH} := -\log([\text{a}_{\text{H}^+}]) \quad \text{pH} = 9.148$$

Рис. 2.31

Равновесные концентрации частиц 0,0005 М водного раствора NH_4CN при 298 К

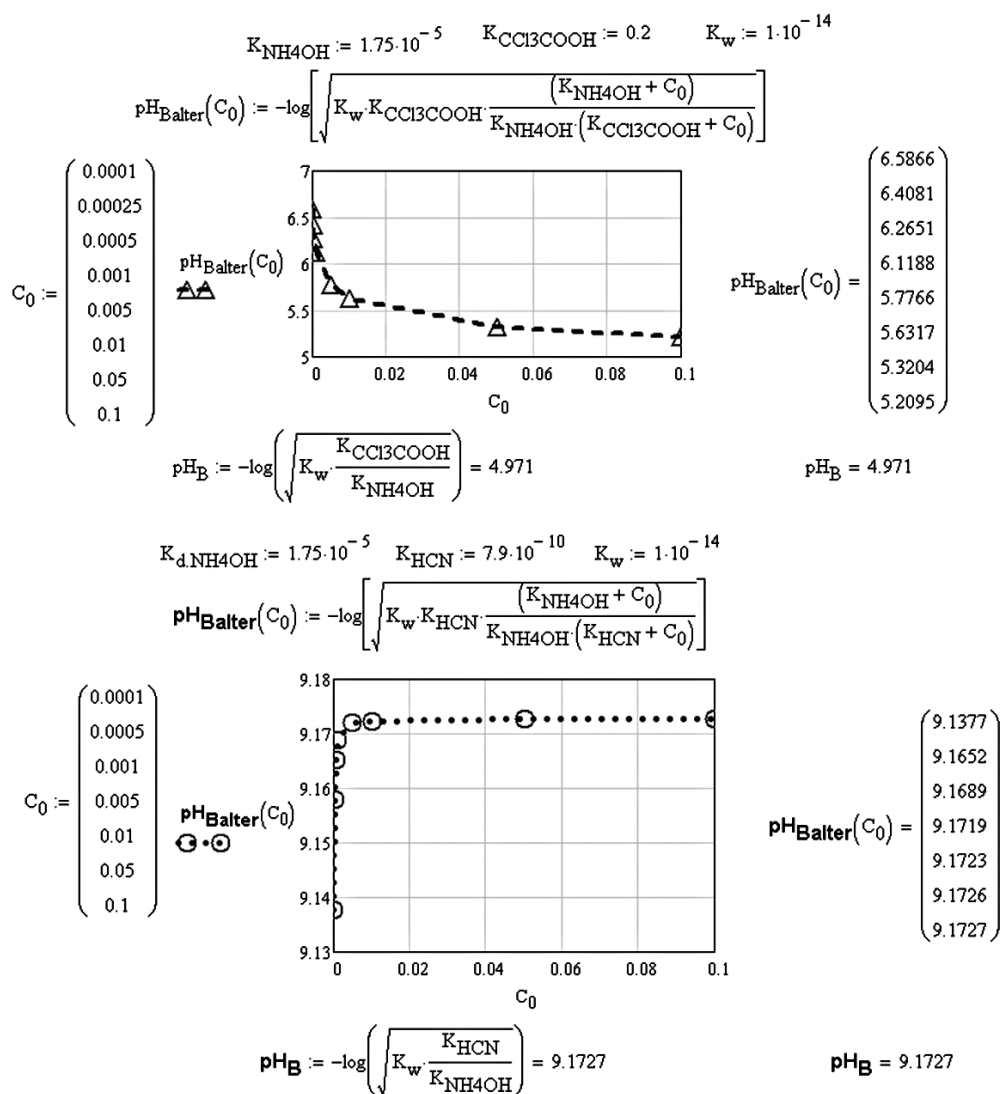


Рис. 2.32

рН водного раствора $\text{CCl}_3\text{COONH}_4$ и NH_4CN при 298 К в зависимости от концентрации соли, моль/л. $\text{pH}_{\text{Balter}}$ — расчет по уравнению (2.5); pH_{B} — расчет по уравнению (2.6)

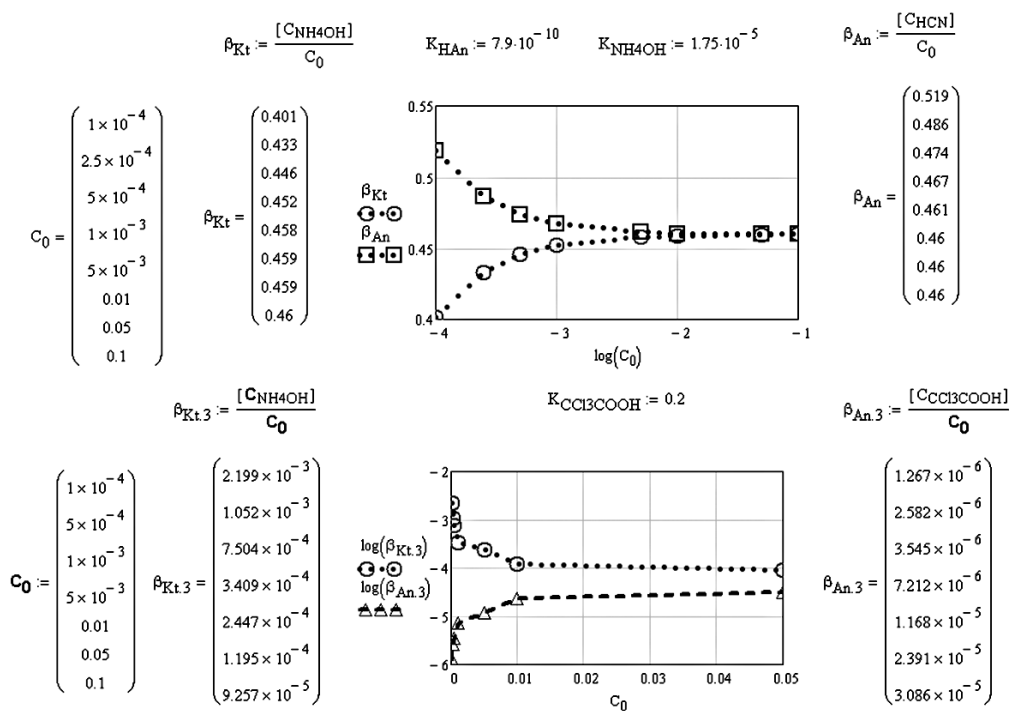


Рис. 2.33

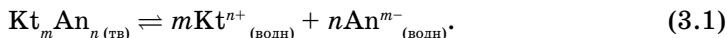
Степень гидролиза по катиону и аниону водного раствора CCl_3COONH_4 и NH_4CN при 298 K в зависимости от концентрации соли, моль/л

ГЛАВА 3

МАЛОРАСТВОРИМЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

3.1. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В насыщенных растворах [4] сильных малорастворимых электролитов между осадком (твёрдой фазой) и ионами, перешедшими в жидкую фазу (раствор), устанавливается гетерогенное равновесие:



Термодинамическая константа этого процесса имеет вид

$$K_a = \frac{a_{\text{Kt}^{n+}_{(\text{водн})}}^m \cdot a_{\text{An}^{m-}_{(\text{водн})}}^n}{a_{\text{Kt}_m\text{An}_n(\text{тв})}},$$

где $a_{\text{Kt}^{n+}}$, $a_{\text{An}^{m-}}$ — равновесные активности катионов и анионов соответственно.

Поскольку активность твёрдой фазы

$$a_{\text{Kt}_m\text{An}_n(\text{тв})} = 1,$$

константа гетерогенного равновесия, которая называется *произведением растворимости* ПР реакции (3.1), не зависит от абсолютного количества твёрдой фазы. Как и любая другая константа равновесия она зависит от природы электролита и температуры и при $T = \text{const}$ является величиной постоянной:

$$-\Delta G_T^\circ = R \cdot T \cdot \ln \text{ПР}_T$$

и

$$K_a = \text{ПР}_{\text{Kt}_m\text{An}_n} = a_{\text{Kt}^{n+}}^m \cdot a_{\text{An}^{m-}}^n = \text{const}. \quad (3.2)$$

Значения ПР при 298 К, соответствующие растворимости веществ, выраженной в моль/л, приведены в [5].

Так как величина активности частицы связана с ее концентрацией (1.9):

$$a_{\text{Кt}^{n+}} = \gamma_{\text{Кt}^{n+}} \cdot C_{\text{Кt}^{n+}} \text{ и } a_{\text{An}^{m-}} = \gamma_{\text{An}^{m-}} \cdot C_{\text{An}^{m-}},$$

то произведение растворимости малорастворимого электролита в растворе, где $I \neq 0$ и $\gamma \neq 1$, может быть рассчитано через равновесные концентрации ионов

$$\text{ПР}_{\text{Кt}_m\text{An}_n} = \left(\gamma_{n+} \cdot [\text{Кt}^{n+}] \right)^m \cdot \left(\gamma_{m-} \cdot [\text{An}^{m-}] \right)^n, \quad (3.3)$$

где $[\text{Кt}^{n+}]$ и $[\text{An}^{m-}]$ — равновесные молярные концентрации катионов и анионов, соответственно.

В случае идеального раствора, когда ионная сила раствора $I \rightarrow 0$, а коэффициенты активности ионов $\gamma \rightarrow 1$:

$$\text{ПР}_{\text{Кt}_m\text{An}_n} = [\text{Кt}^{n+}]^m [\text{An}^{m-}]^n. \quad (3.4)$$

Сформулируем условия осаждения или растворения малорастворимого электролита:

если

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 - R \cdot T \cdot \ln \text{ПР}_T < 0,$$

то

$$\left(\gamma_{n+} \cdot [\text{К}^{n+}] \right)^m \cdot \left(\gamma_{m-} \cdot [\text{А}^{m-}] \right)^n < \text{ПР}_{\text{Кt}_m\text{An}_n} \quad (3.5)$$

• раствор ненасыщен, твердая фаза не образуется или растворяется;

если

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 - R \cdot T \cdot \ln \text{ПР}_T = 0,$$

то

$$\left(\gamma_{n+} \cdot [\text{К}^{n+}] \right)^m \cdot \left(\gamma_{m-} \cdot [\text{А}^{m-}] \right)^n = \text{ПР}_{\text{Кt}_m\text{An}_n} \quad (3.6)$$

• твердая фаза находится в равновесии с насыщенным раствором;

и если

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 - R \cdot T \cdot \ln \text{ПР}_T \geq 0,$$

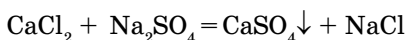
то

$$\left(\gamma_{n+} \cdot [\text{К}^{n+}] \right)^m \cdot \left(\gamma_{m-} \cdot [\text{А}^{m-}] \right)^n \geq \text{ПР}_{\text{Кt}_m\text{An}_n} \quad (3.7)$$

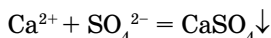
• раствор перенасыщен, из него осаждается твердая фаза.

Пример 3.1, в котором исследуется возможность образования осадка при смешивании равных объемов ($V = 150$ мл) $0,02$ М растворов хлорида кальция CaCl_2 и сульфата натрия Na_2SO_4 , $T = 298$ К.

Образование малорастворимой соли — сульфата кальция — по реакции



является результатом взаимодействия ионов:



и возможно при выполнении условия:

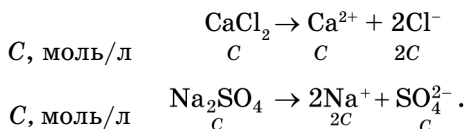
$$(\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}}) \cdot (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}) > \text{ПР}_{\text{SO}_4}.$$

То есть для того, чтобы выяснить, образуется ли осадок в заданных условиях, необходимо рассчитать произведение активностей ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе и сравнить его с табличным произведением растворимости.

После смешивания равных объемов растворов их исходные концентрации уменьшатся в два раза, следовательно:

$$C_{\text{CaCl}} = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Концентрации ионов, образовавшихся в результате диссоциации солей



составят:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,01 \text{ моль/л} \quad \text{и} \quad C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Cl}^-} = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем ионную силу полученного раствора:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z_{\text{Ca}^{2+}}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot (-2)^2 + 0,01 \cdot (-1)^2 + 0,02 \cdot 2^2) = 0,06. \end{aligned}$$

Полученное значение ионной силы находится в интервале $10^{-3} < I < 10^{-1}$, поэтому для расчета коэффициентов активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} воспользуемся уравнением (1.16)

$$\lg \gamma = -\frac{0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

откуда (при $I = 0,06$ и $z = 2$)

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,40.$$

Вычислим активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,40 \cdot 0,01 = 4,0 \cdot 10^{-3} = a_{\text{SO}_4^{2-}},$$

найдем их произведение

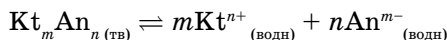
$$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = (\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}}) \cdot (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}) = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 4,0 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

и сравним полученное значение со справочной величиной $\text{ПР}^{298} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ [7]. Рассчитанное произведение активностей меньше табличного значения ПР, поэтому в заданных условиях осадок CaSO_4 не образуется.

3.2. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПРОИЗВЕДЕНИЕМ РАСТВОРИМОСТИ И РАСТВОРИМОСТЬЮ

Под *растворимостью* P понимают концентрацию вещества в насыщенном растворе при $T = \text{const}$, рассчитанную на основании его стехиометрической формулы. Растворимость веществ может быть выражена в моль/л, г/л, мг/л и других единицах. Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше величина ПР, тем больше растворимость.

Из уравнения



следует, что при растворении 1 моль вещества $\text{Kt}_m \text{An}_n$ (считая, что оно диссоциирует нацело) в раствор переходит m моль катионов и n моль анионов. Поэтому равновесные молярные концентрации K^{n+} и A^{m-} пропорциональны растворимости P вещества $\text{Kt}_m \text{An}_n$:

$$[\text{Kt}^{n+}] = mP, \quad (3.8)$$

$$[\text{An}^{m-}] = nP. \quad (3.9)$$

Тогда, при $\gamma \rightarrow 1$

$$\text{ПР} = (mP)^m (nP)^n,$$

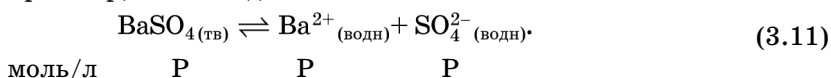
откуда

$$P = \frac{1}{m} [\text{Kt}^{n+}] = \frac{1}{n} [\text{An}^{m-}] = n+m \sqrt[n^n \cdot m^m]{\text{ПР}}. \quad (3.10)$$

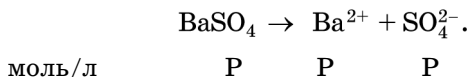
По приведенным соотношениям можно рассчитать растворимость вещества (и равновесные концентрации ионов) из произведения растворимости при какой-либо $T = \text{const}$ (если, конечно, при этой температуре значение ПР известно) и, наоборот, рассчитать значение ПР по известной растворимости.

Пример 3.2, в котором рассчитана растворимость сульфата бария в воде (моль/л, г/л) по величине произведения растворимости при 25°C.

Гетерогенное равновесие между осадком и ионами малорастворимой соли, перешедшими в раствор, имеет вид:



В растворенном состоянии соль — сильный электролит — полностью диссоциирована на ионы. Тогда, согласно уравнениям (3.2) и (3.3), при растворении P моль/л малорастворимой соли BaSO_4 в раствор перейдет P моль/л ионов Ba^{2+} и P моль/л ионов SO_4^{2-} .



Приняв, что коэффициенты активности ионов, вследствие их малой концентрации, близки к единице, выразим произведение растворимости через равновесные концентрации ионов:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = P^2,$$

откуда

$$P = \sqrt{\text{ПР}}.$$

Согласно [7] при $T = 298 \text{ К}$ величина $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,0 \cdot 10^{-10}$. Тогда растворимость сульфата бария в воде

$$P_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Молярная масса сульфата бария равна 244 г/моль , поэтому растворимость соли в воде, выраженная в г/моль , составит

$$P_m = M_{\text{BaSO}_4} \cdot P_{\text{BaSO}_4} = 234 \cdot 1,0 \cdot 10^{-5} = 2,33 \text{ г/моль.}$$

3.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ МАЛОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

3.3.1 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

К произведениям растворимости применимы те же термодинамические зависимости, что и к другим константам равновесия, поэтому ПР малорастворимого электролита, а следовательно, и его растворимость являются функциями температуры.

Пример 3.3. в котором исследуется температурная зависимость произведения растворимости и растворимости сульфата бария в воде.

Будем считать, что тепловой эффект процесса растворения в интервале температур $T_1 - T_2$ не зависит от температуры. Тогда связь между ПР, температурой и изменением энтальпии реакции при $V = \text{const}$ устанавливает уравнение изохоры Вант-Гоффа, интегральная форма которого имеет вид:

$$\ln \frac{\text{ПР}_{T_2}}{\text{ПР}_{T_1}} = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.12)$$

где $\Delta_r H^0$ — тепловой эффект процесса растворения соли, $T_2 > T_1$.

Зная $\Delta_r H^0$ в заданном интервале температур и ПР при одной температуре, по уравнению (3.12) можно определить произведение растворимости при любой другой T .

Тепловой эффект процесса $\Delta_r H_{298, \text{BaSO}_4}^0$ рассчитаем (рис 4.1), используя матричную форму следствия из закона Гесса, через теплоты образования $\Delta_f H_{298}^0$ кристаллического BaSO_4 и ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе [7]. При расчете будем считать, что их величины в области температур $273 - 373 \text{ К}$ не зависят от температуры.

Следовательно, в соответствии с уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln \text{ПР}}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}, \quad (3.13)$$

при повышении температуры произведение растворимости сульфата бария в воде увеличивается (рис. 3.2):

Теплота образования исследуемого соединения при 298K, J/mol: $\Delta_f H_{BaSO_4, 298} = -145880$

Теплота образования катиона исследуемого соединения при 298K, J/mol: $\left[\Delta_f H_{Ba^{2+}} \right] = -524050$

Теплота образования аниона исследуемого соединения при 298K, J/mol: $\left[\Delta_f H_{SO_4^{2-}} \right] = -909260$

Тепловой эффект процесса растворения исследуемого соединения при 298K, J/mol:

$$\Delta_r H_{BaSO_4, 298} = \left(\Delta_f H_{BaSO_4, 298} - \left[\Delta_f H_{Ba^{2+}} \right] - \left[\Delta_f H_{SO_4^{2-}} \right] \right) \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \Delta_r H_{BaSO_4, 298} = 2.557 \times 10^4$$

Температурная зависимость произведения растворимости:

$$Pr_{BaSO_4}(T) = Pr_{BaSO_4, 298} \cdot e^{\frac{\Delta_r H_{BaSO_4, 298}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)}$$

Рис. 3.1
Расчет теплового эффекта растворения $BaSO_4$

если при 298 К

$$Pr_{BaSO_4}^{298} = 1,0 \cdot 10^{-10},$$

то при 350 К

$$Pr_{BaSO_4}^{350} = 4,0 \cdot 10^{-10}.$$

Растворимость сульфата бария с ростом температуры также увеличивается (рис 3.3):

$$P_{BaSO_4}^{298} = 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad P_{BaSO_4}^{350} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

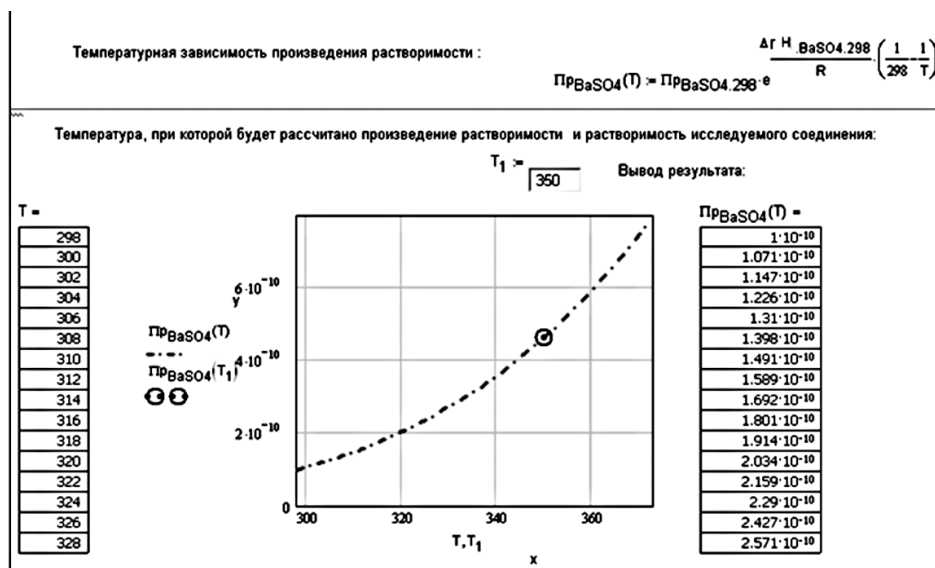
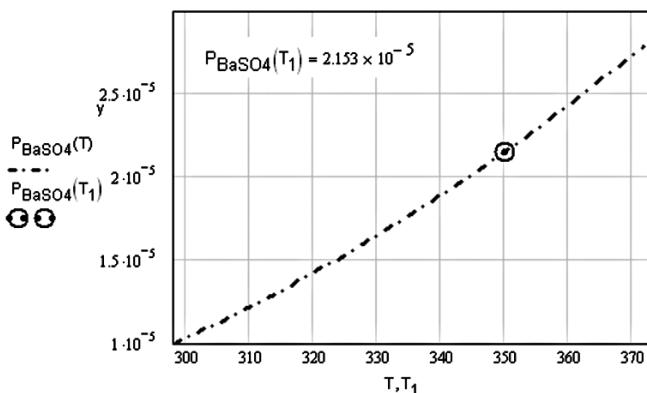


Рис. 3.2
Температурная зависимость произведения растворимости $BaSO_4$

Вывод результата: растворимость (mol/l) при температуре, $T_1 = 330$

T =

298
300
302
304
306
308
310
312
314
316
318
320
322
324
326
328



$P_{BaSO_4}(T) =$

$1 \cdot 10^{-5}$
$1.035 \cdot 10^{-5}$
$1.071 \cdot 10^{-5}$
$1.107 \cdot 10^{-5}$
$1.145 \cdot 10^{-5}$
$1.182 \cdot 10^{-5}$
$1.221 \cdot 10^{-5}$
$1.261 \cdot 10^{-5}$
$1.301 \cdot 10^{-5}$
$1.342 \cdot 10^{-5}$
$1.384 \cdot 10^{-5}$
$1.426 \cdot 10^{-5}$
$1.469 \cdot 10^{-5}$
$1.513 \cdot 10^{-5}$
$1.558 \cdot 10^{-5}$
$1.604 \cdot 10^{-5}$

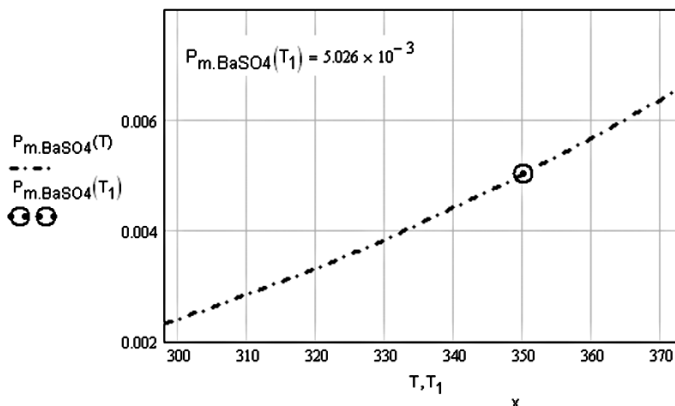
$M_{BaSO_4} = 233.396$

$P_{m,BaSO_4}(T) := M_{BaSO_4} \cdot P_{BaSO_4}(T)$

Вывод результата: растворимость (g/l) при температуре T_1 :

T =

298
300
302
304
306
308
310
312
314
316
318
320
322
324
326
328



$P_{m,BaSO_4}(T) =$

$2.334 \cdot 10^{-3}$
$2.416 \cdot 10^{-3}$
$2.499 \cdot 10^{-3}$
$2.584 \cdot 10^{-3}$
$2.671 \cdot 10^{-3}$
$2.76 \cdot 10^{-3}$
$2.85 \cdot 10^{-3}$
$2.942 \cdot 10^{-3}$
$3.036 \cdot 10^{-3}$
$3.132 \cdot 10^{-3}$
$3.229 \cdot 10^{-3}$
$3.328 \cdot 10^{-3}$
$3.429 \cdot 10^{-3}$
$3.532 \cdot 10^{-3}$
$3.636 \cdot 10^{-3}$
$3.743 \cdot 10^{-3}$

Рис. 3.3

Температурная зависимость $P_{BaSO_4}^T$, моль/л и $P_{m,BaSO_4}^T$, г/л

На этом же рисунке показана температурная зависимость растворимости соли в воде $P_{m,BaSO_4}^{298}$, выраженная в г/л. Такие единицы измерения растворимости широко используются при технологических расчетах.

3.3.2. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ

В реальных системах, кроме температуры, на растворимость малорастворимого электролита существенное влияние оказывает ионная сила раствора.

Пример 3.4, в котором исследуется растворимость $BaSO_4$ в водных растворах $NaNO_3$ с различной концентрацией.

Ионную силу (I) в данном случае нельзя принять равной нулю, и при расчетах растворимости P'_{BaSO_4} (она не равна растворимости соли в чистой воде) следует учитывать влияние ион-ионного взаимодействия.

В растворе с $I \neq 0$ активности ионов отличны от их концентраций $a_i \neq C_i$ и коэффициенты активности ионов отличны от единицы $\gamma_i \neq 1$, поэтому в соответствии с уравнением 3.3 растворимость соли и ее произведение растворимости связаны соотношением:

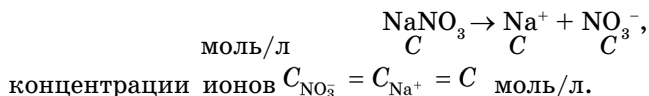
$$PP_{BaSO_4} = \gamma_{Ba^{2+}} \cdot P'_{BaSO_4} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot P'_{BaSO_4},$$

откуда:

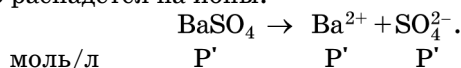
$$P'_{BaSO_4} = \sqrt{\frac{PP_{BaSO_4}}{\gamma_{Ba^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}}.$$

Чтобы вычислить коэффициенты активности ионов, необходимо знать ионную силу. Рассмотрим, каким образом формируется ионный состав раствора в заданных условиях.

Нитрат натрия — хорошо растворимая соль, сильный электролит, практически полностью диссоциирован в водном растворе на ионы. Если концентрация $NaNO_3$ в растворе — C моль/л, то, в соответствии с уравнением диссоциации соли:



Сульфат бария — малорастворимая соль, и только незначительная ее часть может раствориться. То количество соли, которое перейдет в раствор, практически полностью распадется на ионы:



Итак, в результате растворения и диссоциации солей в растворе будут находиться ионы Na^+ , NO_3^- , Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

Вычислим ионную силу раствора (уравнение 1.14) при

$$C_{NaNO_3} = 0,073 \text{ моль/л.}$$

Ее значение определяется содержанием катионов Na^+ и анионов NO_3^- , которые находятся в избытке по отношению к ионам осадка.

Получим:

$$I = \frac{1}{2}(C_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + C_{NO_3^-} \cdot z_{NO_3^-}^2) = \frac{1}{2}(0,073 \cdot 1^2 + 0,073 \cdot (-1)^2) = 0,073.$$

По уравнению (1.16) определим коэффициенты активности ионов $\gamma_{Ba^{2+}}$ и $\gamma_{SO_4^{2-}}$:

$$\lg \gamma = -\frac{0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \cdot (\pm 2)^2 \cdot \sqrt{0,073}}{1 + \sqrt{0,073}} = -0,43,$$

откуда

$$\gamma_{Ba^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0,37.$$

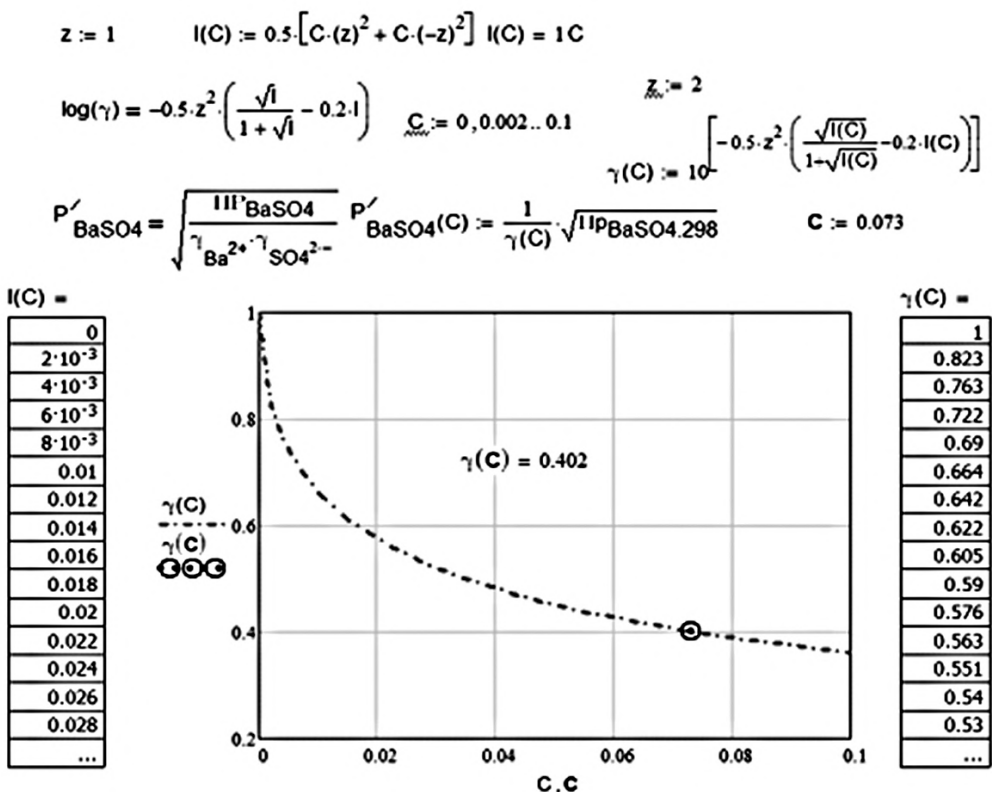


Рис. 3.4

Расчет ионной силы раствора I и коэффициентов активности γ ионов малорастворимой соли $BaSO_4$ при различных концентрациях $NaNO_3$

Растворимость соли P'_{BaSO_4} в присутствии посторонних ионов рассчитаем по уравнению (3.10):

$$P'_{BaSO_4} = \sqrt{\frac{IP_{BaSO_4}}{\gamma_{Ba^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{0,37^2}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Расчет показывает, что при $T = \text{const}$ растворимость сульфата бария в 0,073 М растворе $NaNO_3$ немного выше растворимости в чистой воде, рассчитанной в примере 3.3.

Используя математический пакет Mathcad, несложно рассчитать значения ионной силы раствора и коэффициенты активности ионов при любой концентрации $NaNO_3$ (рис. 3.4). Как следует из рисунка, с увеличением C_{NaNO_3} растет ионная сила раствора и эффект ион-ионного взаимодействия, а следовательно, уменьшаются коэффициенты активности всех ионов, которые находятся в растворе, в том числе Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

Аналитическая и графическая зависимости $P'_{BaSO_4} = f(C_{NaNO_3})$ показаны на рисунке 3.5.

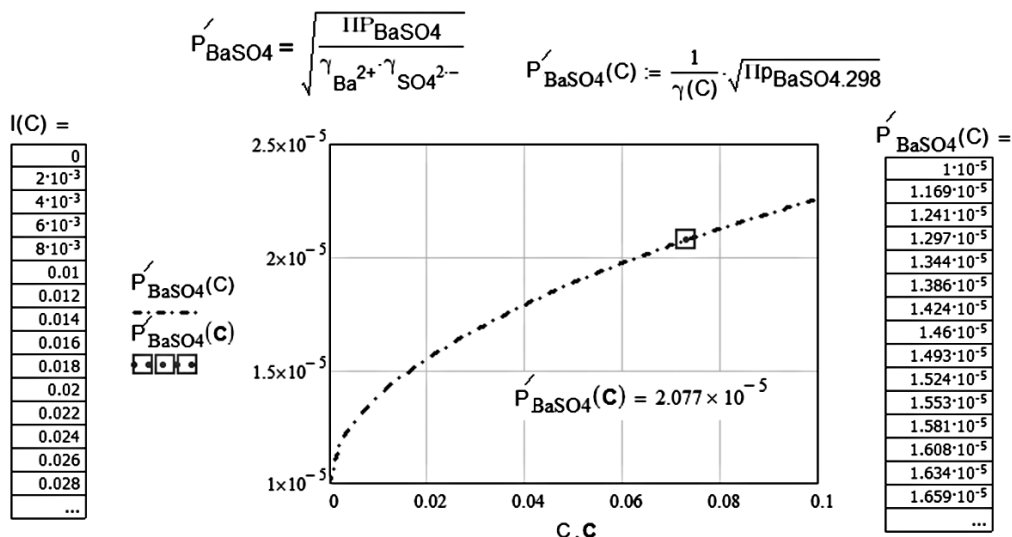


Рис. 3.5

Зависимость растворимости сульфата бария $BaSO_4$ от концентрации нитрата натрия $NaNO_3$

Таким образом, в присутствии других солей, не имеющих одноименных ионов с осадком, растворимость малорастворимого электролита увеличивается вследствие уменьшения активности ионов. Это явление носит название «*солевого эффекта*».

Причиной снижения активности ионов в этом случае служит увеличение ионной силы раствора за счет электростатического поля посторонних ионов, так называемых «ионов-наблюдателей» [3].

Следовательно, расчеты растворимости малорастворимого электролита в присутствии посторонних ионов (при заметной ионной силе) следует проводить с учетом коэффициентов активности.

3.3.3. ВЛИЯНИЕ ОДНОИМЕННОГО (ОБЩЕГО) ИОНА

Активности (концентрации) катиона и аниона малорастворимого электролита в растворе не могут свободно изменяться, так как они взаимосвязаны выражением произведения растворимости. Увеличение активности (концентрации) одного из этих ионов влечет за собой уменьшение активности (концентрации) другого. Поэтому введение в систему осадок — раствор сильного электролита, имеющего общий ион с осадком, приводит к значительному уменьшению растворимости последнего.

Пример 3.5. в котором исследуется, как изменяется растворимость сульфата бария $BaSO_4$ при добавлении к 1 л его насыщенного раствора соли $Ba(NO_3)_2$ в количестве 0,01 моль. $T = 298$ К.

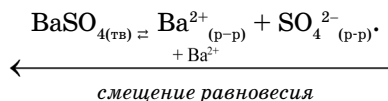
После добавления нитрата бария к насыщенному раствору $BaSO_4$ увеличится концентрация ионов Ba^{2+} , одноименных с катионами малорастворимой соли. Так как при постоянной температуре $IP = \text{const}$, увеличение концентрации ионов Ba^{2+} будет сопровождаться уменьшением концентрации ионов SO_4^{2-} :

$$\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = \text{const} = \underbrace{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}]}_{C(\text{Ba}^{2+}) \uparrow} \cdot \underbrace{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}_{C(\text{SO}_4^{2-}) \downarrow}$$

$$\text{BaSO}_4 \downarrow \quad \quad \quad \text{BaSO}_4 \uparrow$$

т. е. образованием и осаждением дополнительного количества BaSO_4 .

Объяснить причину изменения растворимости BaSO_4 в данном случае можно и иным способом. В соответствии с принципом Ле Шателье, при добавлении к равновесной системе продукта реакции равновесие смещается в сторону исходных веществ



Следовательно, введение дополнительного количества ионов Ba^{2+} приведет к смещению гетерогенного равновесия раствор — осадок влево.

Растворимость соли уменьшится, и после установления нового равновесия концентрации ионов составят, моль/л:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = P''_{\text{BaSO}_4} \text{ и } [\text{Ba}^{2+}] = (P''_{\text{BaSO}_4} + 0,01),$$

где P''_{BaSO_4} — растворимость малорастворимой соли при избытке одноименных ионов Ba^{2+} .

С учетом изменившейся растворимости

$$\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \gamma^2 \cdot P''_{\text{BaSO}_4} \cdot (P''_{\text{BaSO}_4} + 0,01) = 1,0 \cdot 10^{-5}.$$

Отметим, что в данном случае допустимо упростить вычисления, приняв, что $(P''_{\text{BaSO}_4} + 0,01) \approx 0,01$, т. к. растворимость BaSO_4 мала.

Рассчитаем ионную силу раствора, которая в данном примере зависит в основном от содержания ионов Ba^{2+} и NO_3^- (их концентрация на порядок выше концентрации ионов, пришедших в раствор в результате растворения BaSO_4):

$$I = \frac{1}{2} (C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 0,01 \cdot (-1)^2) = 0,03.$$

При $I = 0,03$, рассчитанное по соотношению (1.6) значение $\lg \gamma_{\pm} = -0,28$ и $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,52$.

Тогда

$$\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = \gamma^2 \cdot P'' \cdot (P'' + 0,01) = 0,27 \cdot P''^2 + 0,0052 \cdot P'' = 1,0 \cdot 10^{-5},$$

откуда растворимость сульфата бария в присутствии $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ равна $1,92 \cdot 10^{-8}$ моль/л, что в 520 раз меньше, чем в чистой воде (см. пример 3.2).

Итак, добавление к насыщенному раствору малорастворимой соли одноименных с ней катионов или анионов приводит к уменьшению растворимости соли.

В заключение этого раздела сравним результаты, полученные в примерах 3.4 и 3.5 с рассчитанной в примере 3.3 растворимостью BaSO_4 в чистой воде ($T = 298 \text{ K}$). Очевидно, что «солевой эффект» и «эффект общего иона» имеют противоположные тенденции. Добавление посторонних ионов к насыщенному раствору BaSO_4 приводит к увеличению растворимости соли (пример 3.4), а введение одноименных ионов (пример 3.5) вызывает уменьшение ее растворимости. Причем в

последнем случае «солевой эффект» также имеет место. Однако электростатические ион-ионные взаимодействия (ими обусловлен «солевой эффект») значительно слабее сил, вызывающих химическую реакцию осаждения малорастворимой соли (при введении одноименного иона). Поэтому вклад эффекта уменьшения растворимости в присутствии одноименного иона является доминирующим [3].

Приведенные выше алгоритмы расчетов растворимости (равновесных концентраций ионов) по ПР и, наоборот, ПР по растворимости, применимы только для очень небольшого числа малорастворимых солей. В реальных условиях на систему осадок — раствор значительное влияние могут оказывать конкурирующие равновесия. Так, катионы и анионы растворенного вещества могут подвергаться гидролизу, окислению или восстановлению, а также вступать в реакции комплексообразования. Однако распространение упрощенных алгоритмов расчета растворимости или ПР на все без исключения соли и малорастворимые гидроксиды в предположении, что любые другие взаимодействия в системе отсутствуют, можно встретить как в российских, так и в зарубежных учебниках по химии. Следует понимать, что такой «традиционный» подход к расчетам носит исключительно ознакомительный характер и неприемлем при проведении технологических расчетов даже с целью получения предварительных, оценочных значений.

3.4. ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛИЗА НА РАСТВОРИМОСТЬ И pH НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Большинство малорастворимых солей образованы ионами, которые после перехода в раствор могут взаимодействовать с молекулами растворителя — водой. Исключения среди таких солей малочисленны. Это — сульфаты щелочноземельных металлов: BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 и галогениды серебра: AgCl , AgBr и AgI . Катион Ag^+ практически не гидролизуеться,

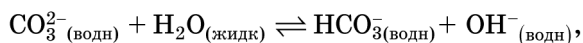
$$K_{a,\text{Ag}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ [3, 27].}$$

Рассмотрим влияние реакций гидролиза на растворимость и pH насыщенного раствора малорастворимой соли на примере карбонатов подгруппы бериллия.

Расчет условий гетерогенного равновесия осадок — раствор, совмещенного с гидролитическим равновесием, чаще всего приводит, как будет показано ниже, к необходимости решения системы из четырех и более уравнений. Для проведения таких вычислений будем использовать математический пакет Mathcad. При расчетах сложных совмещенных равновесий коэффициенты активности ионов будем принимать $\gamma = 1$, так как влияние химических факторов на равновесие гораздо больше, чем электростатических сил [28].

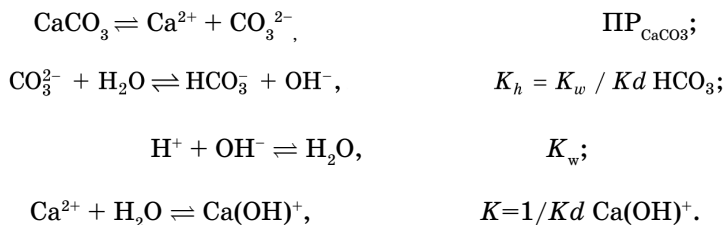
Пример 3.6, в котором исследуется растворимость и pH насыщенных растворов карбонатов щелочноземельных металлов II группы: CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 .

Карбонат кальция CaCO_3 — малорастворимая соль, образованная сильным основанием Ca(OH)_2 и слабой угольной кислотой H_2CO_3 . В насыщенном растворе CaCO_3 карбонат-ионы подвергаются гидролизу



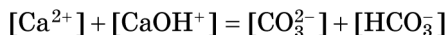
поэтому расчет растворимости и pH насыщенных растворов карбонатов щелочноземельных металлов без учета этой реакции приводит к существенным ошибкам.

Покажем возможности пакета Mathcad при решении задач такого типа. Будем считать, что в системе протекают обратимые реакции, которые характеризуются соответствующими константами равновесия:



Прежде всего определим число независимых реакций. Для этого найдем стехиометрическую матрицу и определим ее ранг (рис. 3.6). Число строк в стехиометрической матрице соответствует числу реакций, а число столбцов — числу участников реакций. Каждый элемент стехиометрической матрицы есть стехиометрический коэффициент вещества в конкретной реакции, причем для исходных веществ стехиометрический коэффициент берется со знаком минус, а для продуктов реакции — со знаком плюс. Если же некоторое вещество не участвует в рассматриваемой реакции, то, разумеется, стехиометрический коэффициент равен нулю. Напомним, что ранг матрицы определяет число линейно независимых строк или столбцов.

Таким образом, все рассмотренные реакции являются независимыми. В рассматриваемой системе из четырех уравнений шесть неизвестных — концентрации ионов Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H^+ , OH^- , CaOH^+ , следовательно, для решения системы необходимы еще два уравнения — уравнение материального баланса по кальцию и углероду



$$\begin{aligned} Z := & \begin{pmatrix} \text{"reaction/reactants"} & \text{"Ca+2"} & \text{"CO3-2"} & \text{"CaCO3"} & \text{"HCO3-"} & \text{"CaOH-"} & \text{"H+"} & \text{"OH-"} & \text{"H2O"} \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 \\ 4 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \\ Y := & \text{submatrix}(Z, 1, 4, 1, 8) \\ Y = & \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \\ \text{rank}(Y) \rightarrow & 4 \end{aligned}$$

Рис. 3.6

Определение числа независимых реакций в системе карбонат кальция — вода

и уравнение электронейтральности

$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

И все! Решим систему, используя возможности Mathcad.

Решение задачи иллюстрирует рисунок 3.7. Растворимость карбоната кальция с учетом гидролиза соли по аниону

$$P_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Сравним результаты нашего расчета, в котором мы учли влияние гидролиза аниона CO_3^{2-} и катиона Ca^{2+} на равновесные концентрации частиц в рассматриваемой системе (рис. 3.8, по центру) с результатами расчетов при других подходах к решению задачи.

Решение задачи без учета реакции гидролиза карбонат-иона приводит к существенной — практически к стопроцентной — ошибке при расчете растворимости карбоната кальция (рис. 3.8, справа).

Величина pH насыщенного раствора CaCO_3 , как показывают расчеты с учетом гидролиза по аниону, находятся в щелочной области. Этот известный факт легко подтверждается экспериментально. Например, водородный показатель pH поверхностных вод Земли, большинство из которых находятся в равновесии с карбонатными породами (самыми распространенными на земной поверхности), изменяется в интервале от 7,3 до 8,4 [29], а измельченный известняк (CaCO_3) широко используется при известковании кислых почв с целью повышения их pH. Растворимость, рассчитанная в предположении (неверном), что pH насыщенного раствора CaCO_3 равен 7, дает значение в 2 раза меньшее, чем есть на самом деле.

	$K_b := 2.132 \times 10^{-4}$ $K_w := 10^{-14}$ $P_{\text{CaCO}_3} := 3.7 \cdot 10^{-9}$ $K_{\text{dH}_2\text{CO}_3.2\text{st}} := 4.69 \cdot 10^{-11}$ $K_{\text{dis}2} := 4 \cdot 10^{-2}$
	Given
Уравнение, определяющее равновесие реакции $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = P_{\text{CaCO}_3}$
Уравнение, определяющее равновесие реакции взаимодействия карбонат-ионов с водой диссоциации :	$\frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = K_b$
Уравнение, определяющее равновесие диссоциации воды	$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$
Уравнение, определяющее равновесие реакции гидратации иона Ca^{2+}	$\frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]} = K_{\text{dis}2}^{-1}$
Уравнение, определяющее материальный баланс по кальцию и углероду:	$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$
Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:	$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{CaOH}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$
Символьное решение системы уравнений:	
	$\text{Find}\left([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{Ca}^{2+}], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{HCO}_3^-], [\text{CaOH}^+]\right)^T = \begin{pmatrix} 1.213 \times 10^{-10} & 8.244 \times 10^{-5} & 1.151 \times 10^{-4} & 3.215 \times 10^{-5} & 8.315 \times 10^{-5} & 2.372 \times 10^{-7} \end{pmatrix}$
	$[\text{H}^+] = 1.213 \cdot 10^{-10} \quad [\text{Ca}^{2+}] = 1.151 \cdot 10^{-4} \quad [\text{OH}^-] = 8.244 \cdot 10^{-5} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 3.215 \cdot 10^{-5} \quad [\text{HCO}_3^-] = 8.315 \cdot 10^{-5} \quad [\text{CaOH}^+] = 2.372 \cdot 10^{-7}$
$\text{pH}_{\text{CaCO}_3} := -\log([\text{H}^+])$	$P_{\text{CaCO}_3} := [\text{Ca}^{2+}]$
$\text{pH}_{\text{CaCO}_3} = 9.916$	$P_{\text{CaCO}_3} = 1.151 \times 10^{-4}$

Рис. 3.7

Расчет растворимости и pH насыщенного раствора карбоната кальция

Расчетные данные pH, концентрации ионов кальция, карбонат-ионов и ионов гидроксила

учтен гидролиз только CO_3^{2-}

$$[\text{H}^+] := 10^{-9.95} \text{ float}, 3 \rightarrow 1.12 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} := -\log([\text{H}^+]) \quad \text{pH} = 9.951$$

$$[\text{Ca}^{+2}] := 10^{-3.9} \text{ float}, 4 \rightarrow 1.259 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] := 10^{-4.4} \text{ float}, 4 \rightarrow 3.981 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{HCO}_3^-] := 10^{-4.05} \text{ float}, 4 \rightarrow 8.913 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] := 8.933 \times 10^{-5}$$

учтен гидролиз Ca^{+2} и CO_3^{2-}

$$[\text{H}^+] := 1.213 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH}_{\text{CaCO}_3} = 9.916$$

$$[\text{Ca}^{+2}] := 1.151 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] := 3.215 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{HCO}_3^-] := 8.315 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] := 8.244 \cdot 10^{-5}$$

гидролиз Ca^{+2} и CO_3^{2-} не учтен

$$[\text{H}^+] := 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

$$[\text{Ca}^{+2}] := 6.08 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] := 6.08 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] := 10^{-7}$$

Рис. 3.8

Сравнение результатов расчета растворимости и pH насыщенного раствора карбоната кальция

Сравним результаты расчета равновесных концентраций частиц и pH в насыщенном растворе карбоната кальция с учетом и без учета реакции гидратации ионов Ca^{2+} . Расчет, проведенный без учета гидратации ионов Ca^{2+} , приводит к несколько завышенным значениям pH раствора и равновесного содержания ионов Ca^{2+} . Однако расхождения в значениях незначительны, и для упрощения расчетов незначительным гидролизом сильного катиона Ca^{2+} в данном случае можно пренебречь.

Подобным образом, разумеется, изменив значения произведения растворимости и констант равновесия реакции гидратации катиона металла, можно рассчитать равновесные концентрации ионов металла (растворимость карбонатов), pH, концентрации карбонат-ионов в насыщенных растворах карбонатов щелочноземельных металлов: CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 .

Сравнение результатов расчетов иллюстрирует рисунок 3.9.

Рассмотренная задача позволяет сформулировать общий алгоритм решения задач по расчету равновесных концентраций ионов, а следовательно, растворимости гидролизующихся солей и pH их насыщенных растворов. Итак, для этого необходимо:

1) определить отношение малорастворимой соли к гидролизу;

2) записать уравнения:

- гетерогенного равновесия осадок–раствор,
- гидролиза по аниону или (и) катиону,
- диссоциации воды

и охарактеризовать все равновесия соответствующими константами;

3) составить список всех частиц в растворе, равновесную концентрацию которых требуется определить;

4) по рангу матрицы определить число независимых реакций;

5) составить систему уравнений, в которую войдут все равновесия, а также уравнение материального баланса и условие электронейтральности раствора (число уравнений в системе должно равняться числу неизвестных в ней).

Расчетные данные: pH, концентрации ионов металла и карбонат-ионов		
CaCO ₃	BaCO ₃	SrCO ₃
$[C_{H^+}] := 1.213 \cdot 10^{-10}$	$[C_{H^+}] := 1.11 \cdot 10^{-10}$	$[C_{H^+}] := 2.20 \cdot 10^{-10}$
pH _{CaCO₃} = 9.916	pH _{BaCO₃} = 9.955	pH _{SrCO₃} = 9.658
$[C_{Ca^{+2}}] := 1.151 \cdot 10^{-4}$	$[C_{Ba^{+2}}] := 1.28 \cdot 10^{-4}$	$[C_{Sr^{+2}}] := 5.50 \cdot 10^{-5}$
$[C_{CO_3^{2-}}] := 3.215 \cdot 10^{-5}$	$[C_{CO_3^{2-}}] := 3.81 \cdot 10^{-5}$	$[C_{CO_3^{2-}}] := 9.63 \cdot 10^{-6}$
$[C_{HCO_3^-}] := 8.315 \cdot 10^{-5}$	$[C_{HCO_3^-}] := 9.04 \cdot 10^{-5}$	$[C_{HCO_3^-}] := 4.54 \cdot 10^{-5}$
$[C_{CaOH^+}] := 2.372 \cdot 10^{-7}$	$[C_{BaOH^+}] := 5.04 \cdot 10^{-8}$	$[C_{SrOH^+}] := 1.67 \cdot 10^{-8}$

Рис. 3.9

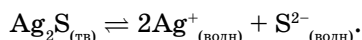
Сравнение результатов расчета растворимости и pH насыщенного раствора карбонатов щелочноземельных металлов

После того как математическая модель химической системы составлена, ее можно решить.

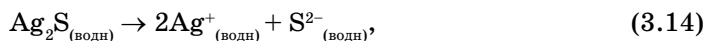
В следующем примере рассмотрим влияние гидролиза на растворимость соли, образованной слабым анионом и катионом, который не подвергается гидролизу.

Пример 3.7, в котором рассчитан объем воды, необходимый для растворения 10 г сульфида серебра.

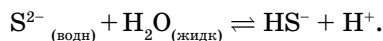
Решение этой задачи заключается в определении растворимости Ag₂S, которую легко рассчитать, зная равновесные концентрации катионов Ag⁺ и анионов S²⁻ малорастворимой соли в насыщенном растворе:



Очень малая часть соли, которая растворилась в воде, полностью диссоциирует на ионы:



после чего часть анионов вступает в реакцию с водой. Уравнение гидролиза соли по аниону:



Растворимость соли P_{Ag₂S} с равновесной концентрацией ионов [Ag⁺] имеет вид:

$$P_{Ag_2S} = 0,5[Ag^+].$$

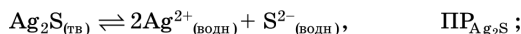
С другой стороны, растворимость Ag₂S может быть определена по равновесным концентрациям серосодержащих частиц:

$$P_{Ag_2S} = [S^{2-}] + [HS^-],$$

где $[S^{2-}]$ — равновесная концентрация свободных (негидролизированных) анионов S^{2-} и $[HS^-]$ — равновесная концентрация связанных (гидролизированных) ионов серы.

Рассчитаем равновесные концентрации всех ионов.

Для этого необходимо составить уравнения равновесий, имеющих место в заданной системе, и охарактеризовать каждое из них соответствующей константой:



Записать уравнение материального баланса:

$$[Ag^+] = [S^{2-}] + [HS^-]$$

и условие электронейтральности раствора:

$$[Ag^+] + [H^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-].$$

Решив систему из пяти уравнений, найдем равновесные концентрации всех ионов (рис 3.10) и растворимость соли, которая с учетом гидролиза аниона равна равновесной концентрации ионов серебра

$$P_{Ag_2S} = [Ag^+] = 1,05 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

или сумме равновесных концентраций S-содержащих частиц

$$P_{Ag_2S} = C_S = [S^{2-}] + [HS^-] = 3,82 \cdot 10^{-20} + 1,05 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Так как равновесная концентрация ионов S^{2-} много меньше равновесной концентрации гидролизированных ионов HS^- ($3,82 \cdot 10^{-20} \ll 1,05 \cdot 10^{-15}$) можно допустить, что

$$C_S = [HS^-] = 1,05 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л,}$$

и растворимость сульфида серебра равна

$$P_{Ag_2S} = [HS^-] = [Ag^+] = 1,05 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

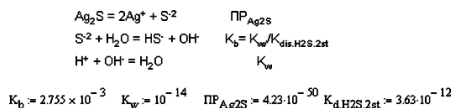
Для оценки влияния гидролиза аниона на величину растворимости приведем расчет P_{Ag_2S} по обычно используемой формуле [4, 12]:

$$P_{Ag_2S} = \sqrt[3]{4PP_{Ag_2S}} = \sqrt[3]{4 \cdot 4,23 \cdot 10^{-50}} = 1,19 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

Полученное значение почти на два порядка меньше значения растворимости, рассчитанного с учетом гидролиза аниона S^{2-} !

Определим число молей Ag_2S в 10 г этой соли:

$$v_{Ag_2S} = \frac{m(Ag_2S)}{M(Ag_2S)} = \frac{10 \text{ г}}{248 \text{ г/моль}} = 0,04 \text{ моль.}$$



Given

Уравнение, определяющее равновесие реакции
 $\text{Ag}_2\text{S} = 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$

$$[\text{C}_{\text{Ag}^+}]^2 [\text{C}_{\text{S}^{2-}}] = \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}$$

Уравнение, определяющее равновесие реакции
 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}^- + \text{OH}^-$

$$\frac{[\text{C}_{\text{HS}^-}][\text{C}_{\text{OH}^-}]}{[\text{C}_{\text{S}^{2-}}]} = K_b$$

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации воды

$$[\text{C}_{\text{H}^+}][\text{C}_{\text{OH}^-}] = K_w$$

Уравнение, определяющее материальный баланс по серебру и сере:

$$[\text{C}_{\text{Ag}^+}] = [\text{C}_{\text{S}^{2-}}] + [\text{C}_{\text{HS}^-}]$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[\text{C}_{\text{Ag}^+}] + [\text{C}_{\text{H}^+}] = 2[\text{C}_{\text{S}^{2-}}] + [\text{C}_{\text{HS}^-}] + [\text{C}_{\text{OH}^-}]$$

Символьное решение системы уравнений:

$$\text{Find} \left(\begin{bmatrix} [\text{C}_{\text{H}^+}] \\ [\text{C}_{\text{OH}^-}] \\ [\text{C}_{\text{Ag}^+}] \\ [\text{C}_{\text{S}^{2-}}] \\ [\text{C}_{\text{HS}^-}] \end{bmatrix} \right)_{\text{float},3} \rightarrow \begin{pmatrix} -3.63 \cdot 10^{-12} & -2.76 \cdot 10^{-3} & 3.92 \cdot 10^{-24} & 2.75 \cdot 10^{-3} & -2.75 \cdot 10^{-3} \\ -3.63 \cdot 10^{-12} & -2.76 \cdot 10^{-3} & -3.92 \cdot 10^{-24} & 2.75 \cdot 10^{-3} & -2.75 \cdot 10^{-3} \\ -1.00 \cdot 10^{-7} & -1.00 \cdot 10^{-7} & -1.05 \cdot 10^{-15} & 3.82 \cdot 10^{-20} & -1.05 \cdot 10^{-15} \\ -1.00 \cdot 10^{-7} + 1.65 \cdot 10^{-20} \cdot i & -1.00 \cdot 10^{-7} - 1.65 \cdot 10^{-20} \cdot i & 5.26 \cdot 10^{-16} - 9.11 \cdot 10^{-16} \cdot i & -1.91 \cdot 10^{-20} + 3.31 \cdot 10^{-20} \cdot i & 5.26 \cdot 10^{-16} - 9.11 \cdot 10^{-16} \cdot i \\ -1.00 \cdot 10^{-7} - 1.65 \cdot 10^{-20} \cdot i & -1.00 \cdot 10^{-7} + 1.65 \cdot 10^{-20} \cdot i & 5.26 \cdot 10^{-16} + 9.11 \cdot 10^{-16} \cdot i & -1.91 \cdot 10^{-20} - 3.31 \cdot 10^{-20} \cdot i & 5.26 \cdot 10^{-16} + 9.11 \cdot 10^{-16} \cdot i \\ 1.00 \cdot 10^{-7} & 1.00 \cdot 10^{-7} & 1.05 \cdot 10^{-15} & 3.82 \cdot 10^{-20} & 1.05 \cdot 10^{-15} \\ 1.00 \cdot 10^{-7} + 1.65 \cdot 10^{-20} \cdot i & 1.00 \cdot 10^{-7} - 1.65 \cdot 10^{-20} \cdot i & -5.26 \cdot 10^{-16} + 9.11 \cdot 10^{-16} \cdot i & -1.91 \cdot 10^{-20} + 3.31 \cdot 10^{-20} \cdot i & -5.26 \cdot 10^{-16} + 9.11 \cdot 10^{-16} \cdot i \\ 1.00 \cdot 10^{-7} - 1.65 \cdot 10^{-20} \cdot i & 1.00 \cdot 10^{-7} + 1.65 \cdot 10^{-20} \cdot i & -5.26 \cdot 10^{-16} - 9.11 \cdot 10^{-16} \cdot i & -1.91 \cdot 10^{-20} - 3.31 \cdot 10^{-20} \cdot i & -5.26 \cdot 10^{-16} - 9.11 \cdot 10^{-16} \cdot i \end{pmatrix}$$

$$[\text{C}_{\text{H}^+}] \approx 1.0 \cdot 10^{-7} \quad [\text{C}_{\text{Ag}^+}] \approx 1.05 \cdot 10^{-15} \quad [\text{C}_{\text{S}^{2-}}] \approx 3.82 \cdot 10^{-20} \quad [\text{C}_{\text{HS}^-}] \approx 1.05 \cdot 10^{-15}$$

$$([\text{C}_{\text{Ag}^+}]^2 [\text{C}_{\text{S}^{2-}}])_{\text{float},3} \rightarrow 4.21 \cdot 10^{-50}$$

$$\sqrt[3]{2 \cdot \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}}_{\text{float},5} \rightarrow 4.3899 \cdot 10^{-17}$$

Рис. 3.10

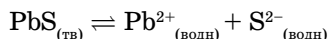
Расчет равновесных концентраций всех частиц, образующихся при растворении Ag_2S в воде с учетом гидролиза соли по аниону

С учетом найденной растворимости ($\text{P}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 1,05 \cdot 10^{-15}$ моль/л) рассчитаем объем воды, в котором можно растворить 10 г сульфида серебра: в 1 л насыщенного раствора содержится $1,05 \cdot 10^{-15}$ моль Ag_2S , тогда в x л содержится $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль. То есть для растворения 10 г сульфида серебра потребуется $3,81 \cdot 10^{-13}$ л воды.

Пример 3.8, в котором рассчитано произведение растворимости сульфида свинца $\text{PP}_{\text{PbS}}^{298}$ на основании стандартных энергий Гиббса $\Delta_f G_{298}^0$.

Напомним, что к произведениям растворимости применимы те же термодинамические зависимости, что и к другим константам равновесия.

Найдем стандартную энергию Гиббса реакции



по следствию из закона Гесса, воспользовавшись справочными данными [5].

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f G_{298, \text{S}^{2-}}^0 + \Delta_f G_{298, \text{Pb}^{2+}}^0 - \Delta_f G_{298, \text{PbS}}^0 = \\
 &= 83,70 + (-24,31) - (-98,77) = 158,16 \text{ кДж}.
 \end{aligned}$$

Стандартная энергия Гиббса реакции и величина произведения растворимости малорастворимой соли связаны соотношением

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln \text{PP}_{\text{PbS}}^{298},$$

откуда:

$$\text{ПР}_{\text{PbS}}^{298} = e^{-\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT}} = e^{-\frac{158,16 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298}} = 1,8 \cdot 10^{-28}.$$

Рассчитанное $\text{ПР}_{\text{PbS}}^{298}$ близко по величине к справочному значению

$$\text{ПР}_{\text{PbS}}^{298} = 6,2 \cdot 10^{-28}.$$

Небольшое различие величин ПР может быть обусловлено расхождениями значений термодинамических величин в справочной литературе и погрешностями при расчетах.

Исходя из справочного значения ПР и пренебрегая гидролизом ионов соли, найдем ее растворимость при $T = 298 \text{ K}$:

$$P_{\text{PbS}} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbS}}} = 2,49 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

$\text{PbS} = \text{Pb}^{+2} + \text{S}^{2-}$	ПР_{PbS}
$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}^- + \text{OH}^-$	$K_b = K_w / K_{\text{dis.H2S.2st}}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$	K_w
$\text{Pb}^{+2} + \text{OH}^- = \text{PbOH}^+$	$1/K_{\text{dis.Pb(OH)2.2st}}$

$K_b := 2,755 \times 10^{-3}$	$K_w := 10^{-14}$	$\text{ПР}_{\text{PbS}} := 6,2 \cdot 10^{-28}$	$K_{\text{d.H2S.2st}} := 3,63 \cdot 10^{-12}$	$K_{\text{dis.2.PbOH}} := 3,0 \cdot 10^{-8}$
-------------------------------	-------------------	--	---	--

Уравнение, определяющее равновесие реакции $\text{PbS} = \text{Pb}^{+2} + \text{S}^{2-}$	Given $\left[\text{C}_{\text{Pb}^{+2}} \right] \left[\text{C}_{\text{S}^{2-}} \right] = \text{ПР}_{\text{PbS}}$
Уравнение, определяющее равновесие реакции взаимодействие карбонат-ионов с водой диссоциации:	$\frac{\left[\text{C}_{\text{HS}^-} \right] \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right]}{\left[\text{C}_{\text{S}^{2-}} \right]} = K_b$
Уравнение, определяющее равновесие диссоциации воды	$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right] = K_w$
Уравнение, определяющее равновесие реакции гидратации иона Pb^{+2}	$\frac{\left[\text{C}_{\text{PbOH}^+} \right]}{\left[\text{C}_{\text{Pb}^{+2}} \right] \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right]} = K_{\text{dis.2.PbOH}}^{-1}$
Уравнение, определяющее материальный баланс по свинцу и сере:	$\left[\text{C}_{\text{Pb}^{+2}} \right] + \left[\text{C}_{\text{PbOH}^+} \right] = \left[\text{C}_{\text{S}^{2-}} \right] + \left[\text{C}_{\text{HS}^-} \right]$
Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:	$2 \left[\text{C}_{\text{Pb}^{+2}} \right] + \left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] + \left[\text{C}_{\text{PbOH}^+} \right] = 2 \left[\text{C}_{\text{S}^{2-}} \right] + \left[\text{C}_{\text{HS}^-} \right] + \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right]$

Символьное решение системы уравнений:

$$\text{Find} \left(\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right], \left[\text{C}_{\text{OH}^-} \right], \left[\text{C}_{\text{Pb}^{+2}} \right], \left[\text{C}_{\text{S}^{2-}} \right], \left[\text{C}_{\text{HS}^-} \right], \left[\text{C}_{\text{PbOH}^+} \right] \right)^T \text{ float, 2} \rightarrow$$

$\left[\text{C}_{\text{H}^+} \right] := 1,0 \cdot 10^{-7}$	$\left[\text{C}_{\text{Pb}^{+2}} \right] := 2,0 \cdot 10^{-12}$	$\left[\text{C}_{\text{S}^{2-}} \right] := 3,1 \cdot 10^{-16}$	$\left[\text{C}_{\text{HS}^-} \right] := 8,6 \cdot 10^{-12}$	$\left[\text{C}_{\text{PbOH}^+} \right] := 6,6 \cdot 10^{-12}$
---	--	---	---	---

$$\left[\text{C}_{\text{Pb}^{+2}} \right] \left[\text{C}_{\text{S}^{2-}} \right] \text{ float, 3} \rightarrow 6,20 \cdot 10^{-28}$$

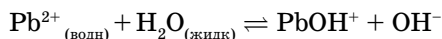
$$\sqrt{6,2 \cdot 10^{-28}} = 2,49 \times 10^{-14}$$

Рис. 3.11

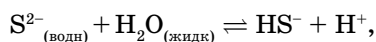
Расчет равновесных концентраций частиц, образующихся при растворении PbS в воде с учетом гидролиза соли по катиону и аниону

Пример 3.9, в котором рассчитана растворимость сульфида свинца P_{PbS} с учетом гидролиза ионов соли.

Растворимость PbS с учетом гидролиза соли по катиону



и аниону



рассчитаем, используя рассчитанные в Mathcad равновесные концентрации частиц (рис. 3.11):

$$P_{\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] = 8,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Полученная величина растворимости PbS в 345 раз выше значения P_{PbS} , рассчитанного исходя из предположения об отсутствии гидролиза катионов и анионов соли в примере 3.8.

Таким образом, гидролиз существенно, иногда на порядки повышает растворимость малорастворимых солей, а расчеты растворимости по ПР и ПР по растворимости применимы лишь к очень немногим солям, типа BaSO_4 . Одновременно с этим следует иметь в виду, что подавляющее большинство величин ПР в справочной литературе рассчитано по термодинамическим данным, а не по величинам растворимостей, измеренным экспериментально!

Еще раз подчеркнем, что, кроме гидролиза, к значительному увеличению растворимости малорастворимых электролитов приводят процессы комплексообразования в водных растворах, которые не рассматриваются в данном пособии. Так, например, справочная величина $\text{ПР}^{293} = 10^{-52}$ для HgS означает, что в $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе сульфид-иона концентрация Hg^{2+} составляет $10^{-51} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Это в свою очередь означает, что общего количества воды в Мировом океане — оно приблизительно оценивается как 10^{46} молекул H_2O — не хватит, чтобы перевести в раствор одну-единственную молекулу HgS ! Даже если учесть, что равновесная концентрация ионов S^{2-} в растворе существенно меньше вследствие их гидролиза, все равно рассчитанная концентрация Hg^{2+} исчезающе мала. В действительности растворимость в этом случае резко возрастает вследствие процессов комплексообразования. Экспериментально определенная растворимость HgS при 20°C составляет $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$. Эти интересные рассуждения и другие проблемы, связанные с расчетами растворимости малорастворимых электролитов приводятся в [30].

3.5. ВЛИЯНИЕ pH НА ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ-РАСТВОРЕНИЯ

Многие реакции растворения или осаждения являются pH-контролируемыми процессами.

Поэтому, помимо вычисления растворимости, расчеты равновесий в гетерогенных системах и в учебной, и в технологической практике часто требуют определения условий (области значений pH) осаждения или растворения осадка.

Константы диссоциации по первой и второй ступени и константы воды при 298K:

$$K_{d1} := 1.10 \cdot 10^{-7} \quad K_{d2} := 3.63 \cdot 10^{-12} \quad K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad C_0 := 0.1$$

Уравнения, описывающие поведение исследуемой системы.

Given

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации кислоты по 1 ступени:

$$\frac{[C_{H^+}][C_{HAn^-}]}{[CH_2An]} = K_{d1}$$

Уравнение, определяющее равновесие диссоциации кислоты по 2 ступени:

$$\frac{[C_{H^+}][C_{An^{-2}}]}{[CHAn^-]} = K_{d2}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксида:

$$[C_{H^+}][COH^-] = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[C_{H^+}] = [CHAn^-] + 2[C_{An^{-2}}] + [COH^-]$$

Уравнение, определяющее материальный баланс:

$$[CHAn^-] + [C_{An^{-2}}] + [CH_2An] = C_0$$

$$\text{Find} \left([C_{H^+}], [CHAn^-], [C_{An^{-2}}], [CH_2An], [COH^-] \right)^T \text{ float}, 5 \rightarrow \begin{pmatrix} 0.00010483 & 0.00010483 & 3.63e-12 & 0.099895 & 9.5396e-11 \\ -0.00010494 & -0.00010494 & 3.63e-12 & 0.1001 & -9.5296e-11 \\ 2.0489e-7 & 0.19866 & -0.098645 & -0.000012573 & -0.0013679 \\ 0.0078125 & 0.0078125 & 0.10139 & -0.023437 & -0.20139 \end{pmatrix}$$

Рис. 3.12

Расчет равновесных концентраций частиц:

$[H^+], [HAn^-] = [HS^-], [An^{2-}] = [S^{2-}], [H_2S]$ и $[OH^-]$ в водном в растворе 0,1 M H_2S

Пример 3.10, в котором исследованы условия осаждения сульфида железа (II) FeS из раствора, содержащего ионы железа Fe^{2+} и растворенный сероводород.

Задача сводится к расчету (рис. 3.12–3.14) равновесных концентраций сульфид-ионов $[S^{2-}]$ в водном растворе сероводородной кислоты H_2S и сравнению произведения концентраций ионов железа Fe^{2+} и $[S^{2-}]$ с произведением растворимости FeS.

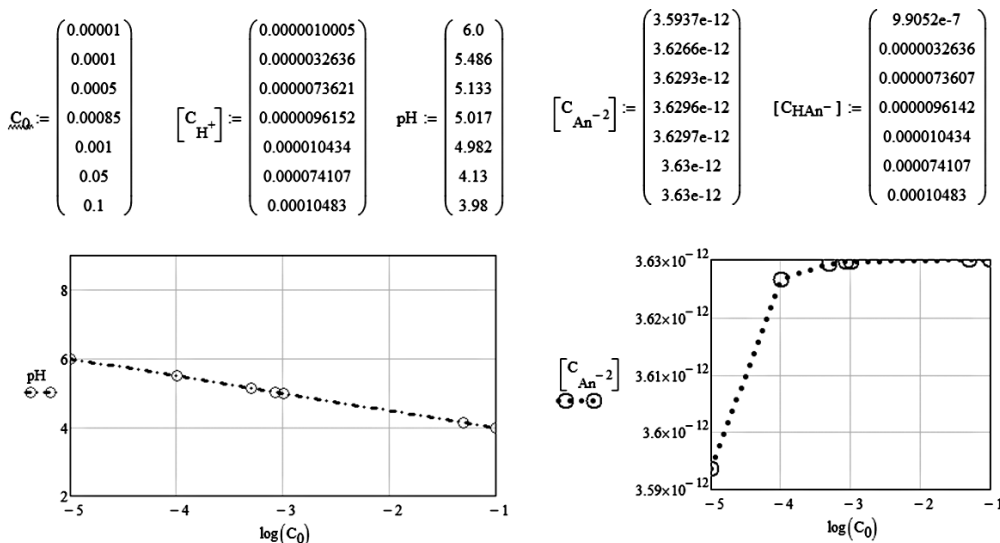


Рис. 3.13

pH и равновесные концентрации сульфид-ионов $[S^{2-}]$ в водном растворе H_2S в зависимости от концентрации кислоты

Введем обозначение: концентрация, моль/л, ионов железа Fe^{2+} $C_{0,1} := 0.1$

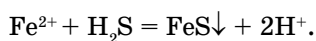
Произведение растворимости FeS : $\text{IIP}_{\text{FeS}} = [C_{\text{Fe}^{+2}}][C_{\text{S}^{-2}}]$

$$C_0 = \begin{pmatrix} 1 \times 10^{-5} \\ 1 \times 10^{-4} \\ 5 \times 10^{-4} \\ 8.5 \times 10^{-4} \\ 1 \times 10^{-3} \\ 0.05 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad \text{pH} = \begin{pmatrix} 6 \\ 5.486 \\ 5.133 \\ 5.017 \\ 4.982 \\ 4.13 \\ 3.98 \end{pmatrix} \quad [C_{\text{S}^{-2}}] \rightarrow \begin{pmatrix} 3.5937\text{e-}12 \\ 3.6266\text{e-}12 \\ 3.6293\text{e-}12 \\ 3.6296\text{e-}12 \\ 3.6297\text{e-}12 \\ 3.63\text{e-}12 \\ 3.63\text{e-}12 \end{pmatrix} \quad C_{0,1}[C_{\text{S}^{-2}}] \rightarrow \begin{pmatrix} 3.5937\text{e-}13 \\ 3.6266\text{e-}13 \\ 3.6293\text{e-}13 \\ 3.6296\text{e-}13 \\ 3.6297\text{e-}13 \\ 3.63\text{e-}13 \\ 3.63\text{e-}13 \end{pmatrix} \quad \text{IIP}_{\text{FeS}} := 5 \cdot 10^{-18}$$

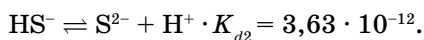
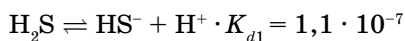
Рис 3.14

Результаты расчета: сравнение произведения концентраций ионов железа и равновесных концентраций сульфид-ионов с произведением растворимости FeS

Образование осадка FeS происходит по реакции



Ион $[\text{S}^{2-}]$ образуется при диссоциации H_2S по второй ступени:



Концентрация иона железа, моль/л, $[C_{\text{Fe}^{+2}}] := 0.01$ $[C_{\text{S}^{-2}}] := [C_{\text{An}^{-2}}]$ $\text{IIP}_{\text{FeS}} := 5 \cdot 10^{-18}$

Произведение растворимости: $\text{IIP}_{\text{FeS}} = [C_{\text{Fe}^{+2}}][C_{\text{S}^{-2}}]$ Произведение концентрации иона железа, моль/л, и равновесной концентрации сульфид-ионов

$$C_{\text{HCl}} := \begin{pmatrix} 0.0001 \\ 0.001 \\ 0.0025 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad \text{pH} := \begin{pmatrix} 3.779 \\ 2.995 \\ 2.601 \\ 2.301 \\ 2.0 \\ 1.301 \\ 1.0 \end{pmatrix} \quad [C_{\text{An}^{-2}}] := \begin{pmatrix} 1.4453\text{e-}12 \\ 3.9071\text{e-}14 \\ 6.37\text{e-}15 \\ 1.596\text{e-}15 \\ 3.9923\text{e-}16 \\ 1.5973\text{e-}17 \\ 3.9955\text{e-}18 \end{pmatrix} \quad \text{PL}_i \rightarrow \begin{pmatrix} 1.4453\text{e-}14 \\ 3.9071\text{e-}16 \\ 6.37\text{e-}17 \\ 1.596\text{e-}17 \\ 3.9923\text{e-}18 \\ 1.5973\text{e-}19 \\ 3.9955\text{e-}20 \end{pmatrix} \quad \text{PL}_i := [C_{\text{Fe}^{+2}}][C_{\text{S}^{-2}}]_i$$

$$\log(\text{IIP}_{\text{FeS}}) = -17.301$$

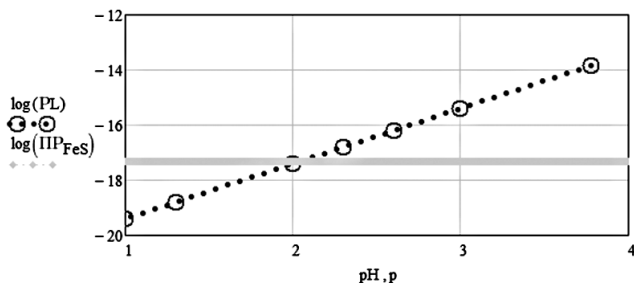


Рис 3.15

Результаты расчета: определение области значений pH раствора процессов растворения и осаждения сульфида железа в растворе сероводородной кислоты

Равновесная концентрация сероводорода при 25°C в насыщенном растворе составляет 0,1 моль/л [31].

Расчет равновесных концентраций всех частиц в насыщенном водном растворе H_2S показан на рисунке 3.12.

Концентрация ионов S^{2-} зависит от концентрации кислоты и, следовательно, от pH среды (рис. 3.13).

Для того чтобы образовался осадок сульфида железа (II), произведение концентрации катионов Fe^{2+} и равновесной концентрации анионов S^{2-} должно превышать табличное значение произведения растворимости FeS. То есть условием осаждения FeS является соотношение: $C_{0,1} \cdot [C_{S^{2-}}] \geq PP_{FeS}$ (рис. 3.14).

Как следует из расчета (рис. 3.14), при $C_{Fe^{2+}} = 0,1$ моль/л осадок FeS образуется при любой концентрации H_2S и значении pH раствора, соответствующем этой концентрации.

Сместить равновесие диссоциации сероводородной кислоты и тем самым регулировать значение pH среды, управляя процессами растворения или осаждения

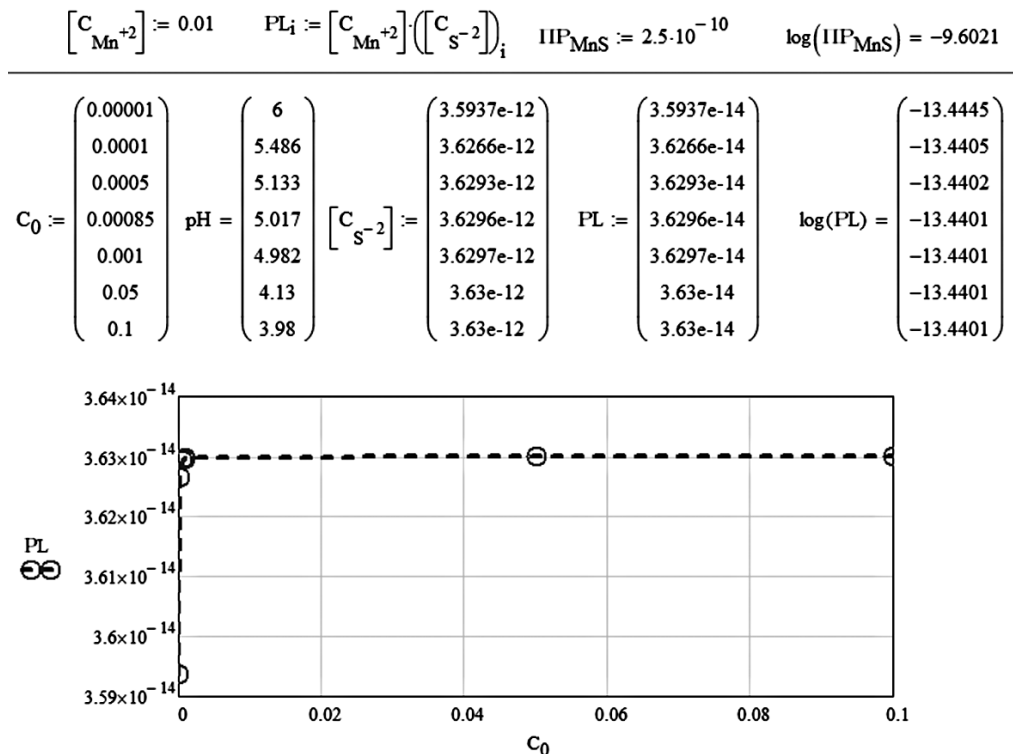


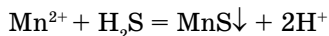
Рис. 3.16

Результаты расчета: сравнение произведения концентраций ионов марганца и равновесных концентраций сульфид-ионов с произведением растворимости сульфида марганца

FeS в растворе H_2S , можно, изменяя концентрацию ионов H^+ , например, добавляя HCl (рис. 3.15).

Пример 3.11, в котором исследована возможность осаждения сульфида марганца (II) сероводородом из водного раствора с концентрацией ионов Mn^{2+} 0,01 моль/л.

Выпадение осадка MnS в соответствие с реакцией



возможно, если выполняется соотношение:

$$PL \geq PP_{MnS},$$

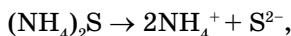
где PL — произведение концентрации ионов Mn^{2+} и равновесной концентрации ионов $[S^{2-}]$ в растворе сероводородной кислоты (см. пример 3.10).

Как следует из расчетов, представленных на рисунке 3.16, при концентрации ионов марганца $C_{Mn^{2+}} = 0,01$ моль/л и значении pH раствора, насыщенного сероводородом, это условие принципиально не выполнимо, и осадить MnS , насыщая раствор H_2S , не представляется возможным.

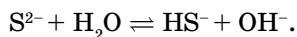
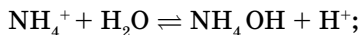
Действительно, на практике для осаждения MnS из растворов, содержащих ионы Mn^{2+} , используют сульфид аммония $(NH_4)_2S$ [30] — соль, при диссоциации которой достигаются гораздо более высокие концентрации ионов S^{2-} , чем при диссоциации H_2S .

Пример 3.12, в котором исследована возможность осаждения сульфида марганца (II) из водного раствора, с концентрацией ионов Mn^{2+} 0,01 моль/л, сульфидом аммония $(NH_4)_2S$.

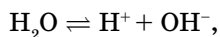
В водном растворе соль — $(NH_4)_2S$ — практически полностью диссоциирует на ионы:



которые взаимодействуют с водой



Расчет равновесных концентраций частиц в 0,1 М растворе сульфида аммония с учетом равновесия диссоциации воды

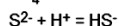
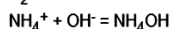
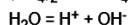
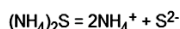


уравнений электронейтральности и материального баланса приведен на рис. 3.17.

Влияние концентрации сульфида аммония на равновесную концентрацию ионов S^{2-} и pH раствора исследовано на рисунке 3.18.

Если в растворе присутствует растворимая соль марганца (II), реакция между сульфид-анионами и катионами Mn^{2+} приводит к образованию малорастворимой соли MnS :

Уравнения, описывающие поведение исследуемой системы

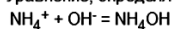


Константы диссоциации по первой и второй ступени и константы воды при 298K: Концентрация $(NH_4)_2S$ $C_0 := 0.1$

$$K_{d1} := 1.10 \cdot 10^{-7} \quad K_{d2} := 3.63 \cdot 10^{-12} \quad K_w := 1 \cdot 10^{-14} \quad C_0 := 0.1 \quad K_{dNH4OH} := 1.70 \cdot 10^{-5}$$

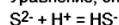
Уравнения, описывающие поведение исследуемой системы. Given

Уравнение, определяющее равновесие



$$\frac{[C_{NH4OH}]}{[C_{NH4^+}] \cdot [COH^-]} = K_{dNH4OH}^{-1}$$

Уравнение, определяющее равновесие



$$\frac{[CHS^-]}{[C_{H^+}] [C_{S^{2-}}]} = K_{d2}^{-1}$$

Уравнение, определяющее равновесное соотношение между ионами водорода и гидроксидом:

$$[C_{H^+}] \cdot [COH^-] = K_w$$

Уравнение, определяющее электронейтральность раствора:

$$[C_{H^+}] + [C_{NH4^+}] = [CHS^-] + 2[C_{S^{2-}}] + [COH^-]$$

Уравнения, определяющие материальный баланс:

$$[C_{NH4^+}] + [C_{NH4OH}] = 2 \cdot C_0$$

$$[C_{S^{2-}}] + [CHS^-] = C_0$$

$$\text{Find}([C_{H^+}], [CHS^-], [C_{S^{2-}}], [C_{NH4OH}], [COH^-], [C_{NH4^+}])^T \text{ float, 3} \rightarrow (5.85e-10 \quad 0.0994 \quad 0.000606 \quad 0.0994 \quad 0.0000168 \quad 0.101)$$

Рис. 3.17

Ввод системы уравнений, описывающей равновесие в водном растворе $(NH_4)_2S$

$$pH := -\log(5.85e-10)$$

$$pH = 9.233$$

$$i := 0, 1..6$$

$$C_0 := \begin{pmatrix} 0.00001 \\ 0.0001 \\ 0.001 \\ 0.005 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.1 \end{pmatrix} \quad [C_{H^+}] := \begin{pmatrix} 0.0000010005 \\ 0.0000032636 \\ 6.14e-10 \\ 5.96e-10 \\ 5.96e-10 \\ 5.87e-10 \\ 5.85e-10 \end{pmatrix} \quad pH_{\text{res}} := \begin{pmatrix} 8.721 \\ 9.113 \\ 9.212 \\ 9.225 \\ 9.225 \\ 9.231 \\ 9.233 \end{pmatrix} \quad [C_{S^{2-}}] := \begin{pmatrix} 1.91e-8 \\ 4.69e-7 \\ 0.00000587 \\ 0.0000301 \\ 0.0000604 \\ 0.000303 \\ 0.000606 \end{pmatrix} \quad [CHS^-] := \begin{pmatrix} 0.00000998 \\ 0.0000995 \\ 0.000994 \\ 0.00497 \\ 0.00994 \\ 0.0497 \\ 0.0994 \end{pmatrix}$$

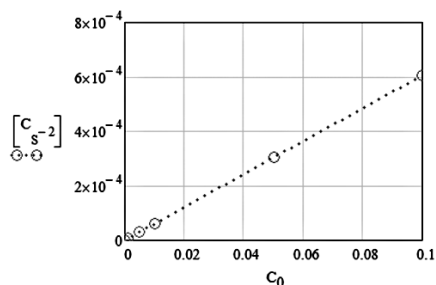
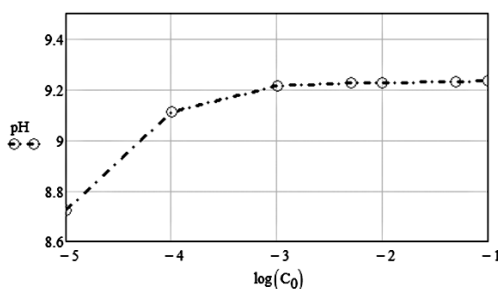


Рис. 3.18

Вывод результата: зависимость pH раствора и концентрации сульфид-ионов от концентрации сульфида аммония

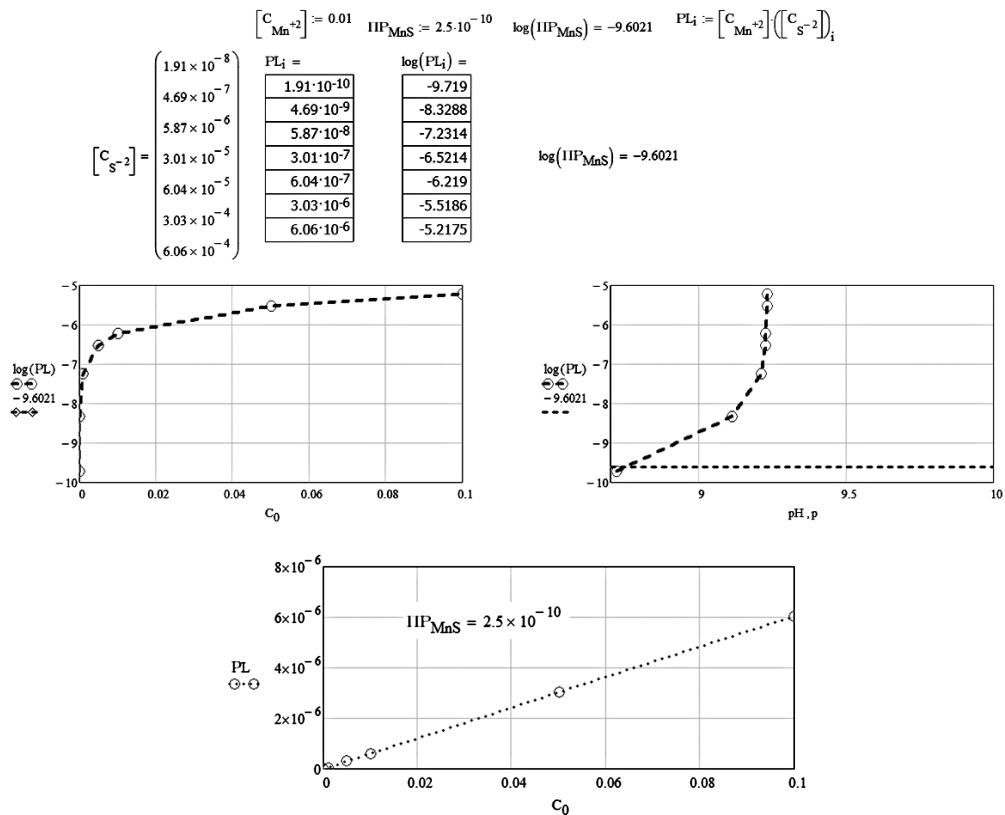
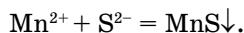


Рис. 3.19

Вывод результата: зависимость произведения концентрации иона марганца и сульфид-иона от концентрации сульфида аммония и pH раствора



Выпадение осадка возможно, если:

$$PL \geq IIP_{MnS},$$

где PL — произведение концентрации ионов Mn^{2+} и равновесной концентрации ионов $[S^{2-}]$ в водном растворе сульфида аммония.

Расчеты, выполненные в Mathcad (рис. 3.19), показывают, что при концентрации $C_{Mn^{2+}} = 0,01$ моль/л для осаждения MnS достаточно присутствия $(NH_4)_2S$ в концентрации немногим больше, чем 10^{-5} моль/л при $pH > 8$.

ГЛАВА 4

ОСНОВНЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ MATHCAD, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ РАСЧЕТАХ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

В этой главе на примере решения некоторых прикладных задач будут рассмотрены основные инструменты математической программы Mathcad Prime, но не в традиционном описании функций и операторов (все это можно найти в «хелпе» самого пакета или в Интернете: https://help.ptc.com/mathcad/en/#page/PTC_Mathcad_Help%2Fabout_the_mathcad_help_center.html), с акцентом на следующее [33]:

- имена переменных;
- векторы и матрицы;
- ввод исходных данных для расчета;
- единицы физических величин;
- построение графиков;
- решение алгебраических уравнений и их систем;
- особенности численной и символьной математики;
- программирование, и др.

При этом будут описаны особенности двух версий Mathcad — традиционных Mathcad 11–15, которые использовали в решениях предыдущих глав, и новой — Mathcad Prime, которая, с одной стороны, не имеет некоторых инструментов «старого доброго пакета Mathcad 15», с другой — обладает неоспоримыми преимуществами. Нюансы двух версий пакета описаны на авторских сайтах:

- <https://www.ptcusercommunity.com/polls/1134>
- <https://www.ptcusercommunity.com/polls/1141>
- <https://www.ptcusercommunity.com/polls/1401>

Многие пользователи (в том числе и некоторые авторы этой книги) не спешат по ряду причин переходить на новую версию Mathcad, но рано или поздно это придется сделать, так как пакет Mathcad 15 скорее всего не будет работать в будущих новых версиях Windows, а владелец Mathcad — корпорация PTC (www.ptc.com) перестанет поддерживать старую версию.

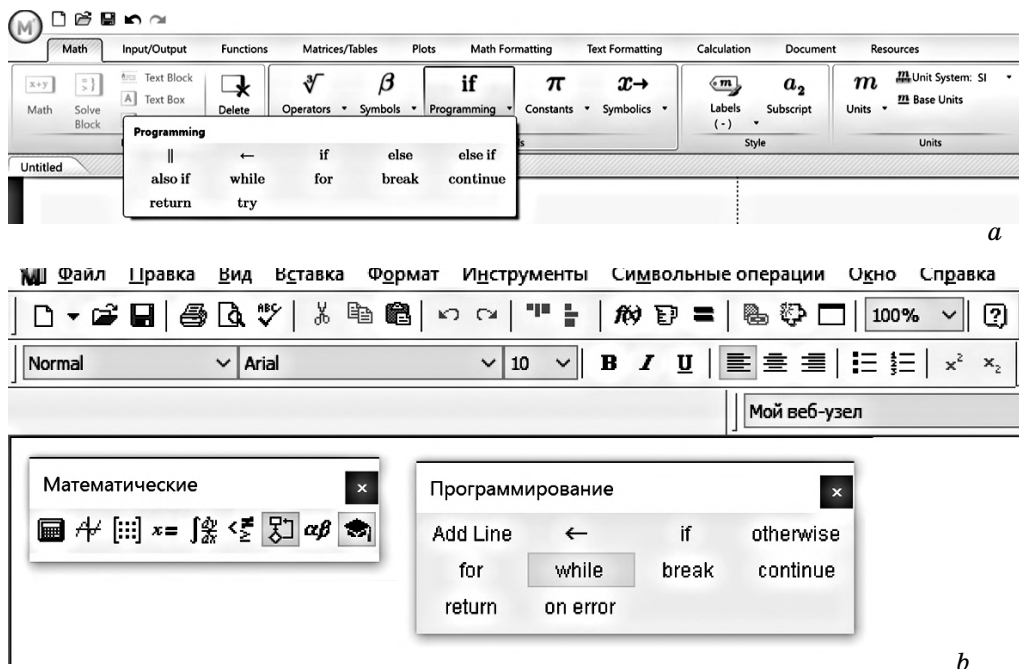


Рис. 4.1

Инструменты программирования в среде Mathcad Prime и Mathcad. Английский интерфейс Mathcad Prime — а) и русский интерфейс Mathcad 15 — б)

В этой главе будут рассмотрены решения задач в обеих версиях пакета, что поможет читателям, работающим с традиционным старым пакетом, перейти на использование нового пакета, оценив его преимущества.

И еще одно замечание. Многие начинающие пользователи Mathcad Prime считают интерфейс «старого доброго Mathcad 15» достаточно архаичным, доставшимся от прошлого века. Дело тут в том, что эти пользователи уже привыкли к ленточному интерфейсу, с которым они работали в среде текстового редактора Word или табличного процессора Excel. Пользователи Mathcad 15 привыкли работать с кнопками-командами, собранными не на лентах (Ribbon — Mathcad Prime), а в панелях (Pallet — Mathcad 15): сравните рисунки 4.1а и 4.1б.

Но есть и русский Mathcad Prime, и английский Mathcad 15.

Пример 4.1. в котором рассчитано значение pH раствора, полученного в результате добавления к воде едкого натра NaOH, карбоната натрия Na_2CO_3 и бикарбоната натрия NaHCO_3 в количествах, определяемых переменными $d\text{NaOH}$, $d\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $d\text{NaHCO}_3$ (рис. 4.2).

Вверху рисунка 4.2 находится так называемая *область* — прямоугольник с иконкой «минус» в левом верхнем углу. Область вводится в расчет нажатием кнопки Area/Область в меню Document/Документ (рис. 4.1а). В область помещают операторы, которые затем можно скрыть, щелкнув по иконке «минус», которая после этого превратится в плюс (рис. 4.3).

Последующее открытие этой области можно «запаролить». Обычно операторы, размещенные в области, имеют служебный, вспомогательный характер. На рис. 4.2 это единицы размерностей химических величин — концентраций и

$$\text{моль/л} := \frac{\text{mole}}{\text{liter}} \quad \text{ммоль/л} := \frac{\text{моль/л}}{1000} \quad \text{мг/л} := \frac{\text{mg}}{\text{liter}} \quad \text{г/моль} := \frac{\text{gm}}{\text{mole}}$$

$$\text{dNaOH} := 100 \text{ мг/л} \quad \text{dNaOH} := \frac{\text{dNaOH}}{(23 + 16 + 1) \text{ г/моль}} = 2.5 \text{ ммоль/л}$$

$$\text{dNa}_2\text{CO}_3 := 300 \text{ мг/л} \quad \text{dNa}_2\text{CO}_3 := \frac{\text{dNa}_2\text{CO}_3}{(2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.83 \text{ ммоль/л}$$

$$\text{dNaHCO}_3 := 200 \text{ мг/л} \quad \text{dNaHCO}_3 := \frac{\text{dNaHCO}_3}{(23 + 1 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.381 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma C := \text{dNaHCO}_3 + \text{dNa}_2\text{CO}_3 = 5.211 \text{ ммоль/л}$$

$$[\text{Na}^+] := \text{dNaHCO}_3 + 2 \cdot \text{dNa}_2\text{CO}_3 + \text{dNaOH} = 10.541 \text{ ммоль/л}$$

Рис. 4.2

Начало расчета значения pH водного раствора в среде Mathcad Prime: ввод исходных данных

молярной массы, которые вводятся через нажатие клавиши «кавычки»: “. После этого на дисплее в среде Mathcad Prime появляется пара кавычек “ ”, внутри которых записывается цепочка букв со спецсимволами: знаком «/», например: “моль/л”. Если этот знак ввести после цепочки букв без кавычек, то в имя переменной не будет введен спецсимвол /, а просто появится оператор деления (горизонтальная черта). Затем кавычки стираются, и в расчете остается переменная со спецсимволом — **моль/л**, которой придается обозначение **Unit/Единица** через отдачу соответствующей команды в меню **Math/Математика — Labels/Обозначения** (рис. 4.1а). Переменная **моль/л** после этого будет прописана курсивом и получит синий цвет. Это будет признаком того, что переменная хранит именно единицу измерения, а не пользовательскую информацию: переменные с обозначением **Variable/Переменная** или **Function/Функция**.

Такое новшество Mathcad Prime позволяет избежать распространенной ошибки, когда пользователь Mathcad 15 вводил в расчет переменную **m**, обозначая ей массу, например, и портя тем самым встроенную единицу длины **m** — метр: в среде Mathcad можно иметь одноименные переменные с разным обозначением (нагрузкой).

Пользовательские единицы химических величин **моль/л**, **ммоль/л**, **мг/л** и **г/моль** созданы на основе встроенных в Mathcad единиц **mole**, **liter** и **gm**. Это позволяет нам вести удобный ввод исходных данных и их пересчет (см. середину рис. 4.2).

Описанный способ ввода в расчет переменных со спецсимволами позволяет оперировать переменными, имена которых повторяют написание молекул и ионов и пр.

Пакет Mathcad привлекателен и тем, что в именах переменных можно использовать не только латинские буквы и числа (как в языках программирования), но и греческие буквы и буквы кириллицы. Кроме того, переменная Mathcad может иметь верхние и нижние индексы. В среде Mathcad 15 для ввода нижнего индекса (части имени переменной, сдвинутой вниз) использовалась точка: **Т.вх**. Такая переменная после увода от нее курсора превращалась в переменную **Т_{вх}**.



$$\begin{aligned}
d\text{NaOH} &:= 100 \text{ мг/л} & d\text{NaOH} &:= \frac{d\text{NaOH}}{(23 + 16 + 1) \text{ г/моль}} = 2.5 \text{ ммоль/л} \\
d\text{Na}_2\text{CO}_3 &:= 300 \text{ мг/л} & d\text{Na}_2\text{CO}_3 &:= \frac{d\text{Na}_2\text{CO}_3}{(2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.83 \text{ ммоль/л} \\
d\text{NaHCO}_3 &:= 200 \text{ мг/л} & d\text{NaHCO}_3 &:= \frac{d\text{NaHCO}_3}{(23 + 1 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.381 \text{ ммоль/л} \\
\Sigma C &:= d\text{NaHCO}_3 + d\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5.211 \text{ ммоль/л} \\
[\text{Na}^+] &:= d\text{NaHCO}_3 + 2 \cdot d\text{Na}_2\text{CO}_3 + d\text{NaOH} = 10.541 \text{ ммоль/л}
\end{aligned}$$

$$K_w := 10^{-14} (\text{моль/л})^2 \quad K_1 := 4.3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad K_2 := 4.4 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Guess Values	$ \begin{bmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \end{bmatrix} \text{ ммоль/л} $
Constraints	$ \begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] & K_1 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} & K_2 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] &= [\text{OH}^-] + d\text{HCl} + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] &= \Sigma C \end{aligned} $
Solver	$f(d\text{HCl}) := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}])$

$$\text{pH}(d\text{HCl}) := -\log\left(\frac{f(d\text{HCl})_0}{\text{моль/л}}\right) \quad d\text{HCl}_e := 15 \text{ ммоль/л} \quad d\text{HCl} := 0, \frac{d\text{HCl}_e}{300} .. d\text{HCl}_e$$

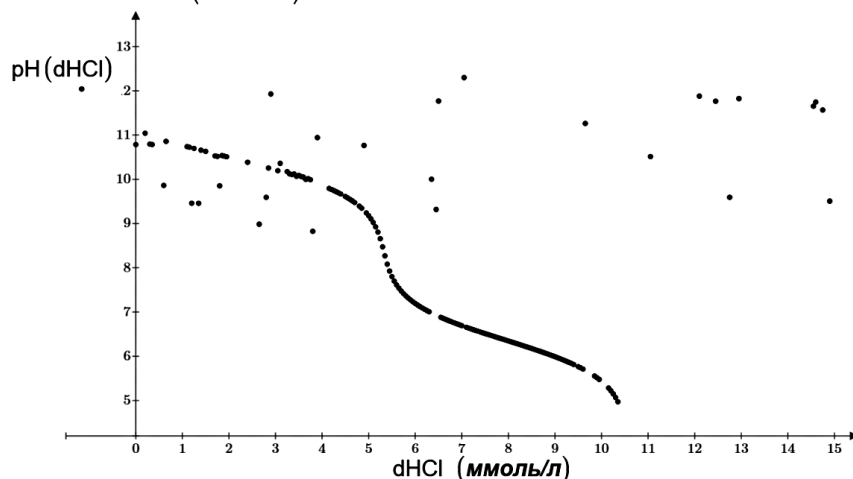


Рис. 4.3

Начало расчета значения pH водного раствора в среде Mathcad Prime: операторы скрыты

При этом можно было вводить только одну «индексную» точку, что не позволяло использовать в расчетах переменные такого, например, вида H_2O (переменная с текстовым индексом внутри имени) или H_2SO_4 (переменная с двумя текстовыми индексами). В среде Mathcad Prime этот недостаток исправлен — теперь начало ввода нижнего индекса отмечается не точкой, а нажатием специальной кнопки в меню Math/Математика с обозначением a_2 (рис. 4.1). Повторное нажатие этой кнопки возвращает курсор на его обычное место, что наряду с использованием кавычек, а также знаков «плюс» и «минус» (рис. 4.3), позволяет вводить в расчет переменные вида $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{Na}^+]$, повторяющие название (символы) соответствующих ионов, молекул и не требующих каких-либо особых дополнительных комментариев.

Имена переменных заключены в квадратные скобки, чтобы в операторах типа $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+]$ отделить символ знака иона от оператора сложения.

И еще один нюанс. Верхние индексы в именах переменных — это собственно не индексы, а спецсимволы, которых нет на клавиатуре компьютера и которые можно найти в таблице кодов (Unicode).

Примечание. В среде Mathcad 11 была возможность вводить в расчет переменные с «химической» нотацией: с верхними индексами и другими спецсимволами. Для этого «брался аккорд клавиш» Ctrl + Shift + J. После этого на экране дисплея появлялись квадратные скобки, внутри которых можно было вводить оператор возведения в степень и другие математические операторы, которые не работали (не считали), а только формировали имена переменных с «химической» нотацией. Это позволяло вводить в расчет такие переменные, как, например, равновесные концентрации ионов: $[\text{CO}_3^{2-}]$. К сожалению, в среде Mathcad 15 и Mathcad Prime эта возможность отсутствует.

В примере 4.1 в качестве исходных данных (рис. 4.2, 4.3) заданы массовые «дозы» химических соединений (мг/л), которые переводятся в молярные «дозы» (ммоль/л).

Значения ионного произведения воды K_w , а также констант диссоциации угольной кислоты по первой K_1 и второй K_2 ступеням — известные величины. Кстати, в Приложении на рис. П2 даны функции, возвращающие значения этих констант в зависимости от температуры. Если по условию задачи процессов сорбции и десорбции углекислого газа нет, величина ΣC (молярная концентрация соединений, в состав которых входит углерод) остается постоянной и определяется «дозами» карбоната и бикарбоната натрия. Первой строкой операторов на рисунке 4.4 введены численные значения констант K_w , K_1 и K_2 с единицами измерения (моль/л)² и моль/л.

Если термодинамические константы являются величинами безразмерными (см. главы 1–3), то константы, рассчитанные по экспериментальным данным, имеют определенную размерность, что и показано вверху рис. 4.4. Размерными константами достаточно часто оперируют при инженерных расчетах [34], где безразмерность констант не очень удобна: некоторые пользователи не знают или забывают, что стоит за константами — молярные или массовые концентрации, массовые или молярные доли и т. д. Из-за этого возникают недоразумения и ошибки в расчетах.

Будем полагать, что мы работаем с константами, конкретные численные значения которых получены не из теоретического анализа, который рассматривался в предыдущих главах книги, а из эксперимента и считать используемые

$$K_w := 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2 \quad K_1 := 4.3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad K_2 := 4.4 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Guess Values	$\begin{bmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \end{bmatrix} \text{ ммоль/л}$
Constraints	$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma C$
Solver	$\begin{bmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{bmatrix} := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}]) = \begin{bmatrix} 1.641 \cdot 10^{-8} \\ 1.443 \\ 5.05 \cdot 10^{-5} \\ 1.323 \\ 3.888 \end{bmatrix} \text{ ммоль/л}$

$$\text{pH} := -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{моль/л}}\right) = 10.785 \quad \text{pOH} := -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{\text{моль/л}}\right) = 2.841 \quad \text{pH} + \text{pOH} = 13.626$$

Рис. 4.4

Продолжение расчета в среде Mathcad Prime pH водного раствора: ввод констант диссоциации и решение системы уравнений

константы «практическими и размерными», а не «теоретическими и безразмерными». Это находится «в тренде» пакета Mathcad, который имеет очень удобный и полезный инструментарий работы с размерными величинами.

Как правило, в константах фигурируют активности, а не концентрации ионов. Но в расчетах, показанных на рис. 4.2–4.9, допускается, что коэффициент активности ионов равен единице (такое допущение можно сделать для разбавленных растворов), а сама активность ионов равна реальной молярной концентрации и по самому значению, и по единице измерения.

Итак, необходимо рассчитать значение pH раствора, в котором присутствуют анионы слабой угольной кислоты.

Задача сводится к решению системы пяти алгебраических нелинейных уравнений. В нее войдут уравнения, характеризующие равновесия:

- диссоциации воды;
- диссоциации угольной кислоты по первой ступени;
- диссоциации угольной кислоты по второй ступени,
- а также:
- уравнение неизменности суммы молярных концентраций углекислоты, бикарбонат- и карбонат-ионов (т. к. по условию задачи процессы абсорбции и десорбции углекислого газа отсутствуют);
- уравнение электронейтральности раствора (сумма зарядов катионов равна сумме зарядов анионов).

Неизвестных в системе уравнений также пять: концентрации катионов водорода $[H^+]$, гидроксил-ионов $[OH^-]$, уголекислоты $[H_2CO_3]$, гидрокарбонат- $[HCO_3^-]$ и карбонатов-ионов $[CO_3^{2-}]$.

Можно, конечно, ограничиться четырьмя уравнениями, приняв, что $[OH^-] = K_w/[H^+]$, но мы не будем этого делать, оставляя максимальную ясность в решении задачи.

Задача, повторяем, предельно упрощена. В первых трех уравнениях должны фигурировать активности ионов, а в двух последних — концентрации. Но, повторяем, будем считать, что коэффициенты активности всех частиц равны единице, а активности численно равны их концентрациям.

Ниже, в **Приложении**, при строгом технологическом расчете равновесных концентраций ионов после известкования и коагуляции природной воды, это допущение будет снято.

Решение системы уравнений в среде Mathcad Prime показано на рис. 4.4 с использованием блока **Решение (Solve block)**: задаются начальные предположения, далее записываются сами уравнения и вызывается встроенная функция **Find**, которая выдает ответ: значения неизвестных, превращающих уравнения в тождества.

О векторах в среде Mathcad. На рисунке 4.4 начальное предположение (**Guess Values**) для расчета задано в виде **вектора**: вертикальной колонки переменных или чисел, заключенной в квадратные скобки. Ввод векторов и матриц в среде Mathcad Prime, а также последующее изменение числа строк и столбцов в них ведется намного проще и удобнее, чем в среде Mathcad 15, где приходилось вызывать специальное окно и вводить в него нужные цифры.

В среде Mathcad Prime ввод вектора и массива стало возможным делать через «протяжку» мышью (как в среде электронных таблиц Excel), а изменение их размеров — через нажатие специальных кнопок: вставка/удаление строки/столбца.

В нижней строке (рис. 4.4) ведется расчет значений рН — отрицательного логарифма от относительной безразмерной молярной концентрации катиона водорода и рОН — отрицательного логарифма от относительной безразмерной молярной концентрации гидроксил-иона. Эти концентрации, как отмечалось выше, имеют размерность, поэтому их и пришлось поделить на величину моль/л, превратив тем самым в безразмерные относительные концентрации. Иначе взятие логарифма от размерной величины приводило бы к ошибке.

К функции **Find** подходит лозунг «доверяй, но проверяй!». На рисунке 4.5 показана проверка решения, найденного на рис. 4.4: выводятся значения правых и левых частей пяти уравнений. Три из них (второе, четвертое и пятое) превратились в тождества, а два остальных (первое и третье) — не совсем. Кроме того, на неверность решения указывает и тот факт, что сумма значений переменных **рН** и **рОН** не стала равной 14.

Есть хорошее правило — полученный ответ при решении системы уравнений сделать начальным приближением и посмотреть, каков будет новый ответ.

На рисунке 4.6 ответ, полученный ранее при решении примера 4.1, использован как начальное предположение. Выданный ответ отличается от старого (рис. 4.4) и по значениям концентраций, и по значению рН.

Кроме того, сумма значений переменных **рН** и **рОН** стала равна 14. Ответ: раствор имеет значение рН = 11,02 (см. рис. 4.5), а не 10,785 (рис. 4.4).

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = (2.367 \cdot 10^{-14}) \text{ (моль/л)}^2 \quad K_w = (1 \cdot 10^{-14}) \text{ (моль/л)}^2$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = (4.3 \cdot 10^{-7}) \text{ моль/л} \quad K_1 = (4.3 \cdot 10^{-7}) \text{ моль/л}$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = (4.82 \cdot 10^{-11}) \text{ моль/л} \quad K_2 = (4.4 \cdot 10^{-11}) \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = 10.541 \text{ ммоль/л} \quad [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 10.541 \text{ ммоль/л}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 5.211 \text{ ммоль/л} \quad \Sigma C = 5.211 \text{ ммоль/л}$$

Рис. 4.5

Проверка результата решения системы уравнений: нет полного равенства

Guess Values	$\begin{bmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 1.641 \cdot 10^{-8} \\ 1.443 \\ 5.05 \cdot 10^{-5} \\ 1.323 \\ 3.888 \end{bmatrix} \text{ ммоль/л}$
Constraints	$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma C$
Solver	$\begin{bmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{bmatrix} := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}]) = \begin{bmatrix} 9.543 \cdot 10^{-9} \\ 1.048 \\ 2.061 \cdot 10^{-5} \\ 0.929 \\ 4.282 \end{bmatrix} \text{ ммоль/л}$

$$\text{pH} := -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{моль/л}}\right) = 11.02 \quad \text{pOH} := -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{\text{моль/л}}\right) = 2.98 \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Рис. 4.6

Проверка расчета значения pH водного раствора: использование ответа как начального предположения

Верификация нового решения (рис. 4.5) отображена на рис. 4.7. Показано, что ответ верен: все уравнения превратились в тождества в пределах трех знаков после запятой в мантиссе.

Однако многие пользователи Mathcad не спешат переходить на новые версии и остаются верными Mathcad 15, руководствуясь, в том числе, и принципом, что «старый конь борозды не испортит».

Повторим расчеты в среде Mathcad 15, но сначала покажем, как можно обойти ограничение на число индексов в именах переменных.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = (1 \cdot 10^{-14}) \text{ (моль/л)}^2$$

$$K_w = (1 \cdot 10^{-14}) \text{ (моль/л)}^2$$

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = (4.3 \cdot 10^{-7}) \text{ моль/л}$$

$$K_1 = (4.3 \cdot 10^{-7}) \text{ моль/л}$$

$$\frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = (4.4 \cdot 10^{-11}) \text{ моль/л}$$

$$K_2 = (4.4 \cdot 10^{-11}) \text{ моль/л}$$

$$[H^+] + [Na^+] = 10.541 \text{ ммоль/л} \quad [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] = 10.541 \text{ ммоль/л}$$

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 5.211 \text{ ммоль/л} \quad \Sigma C = 5.211 \text{ ммоль/л}$$

Рис. 4.7

Проверка правильности решения системы уравнений: все уравнения превратились в тождества

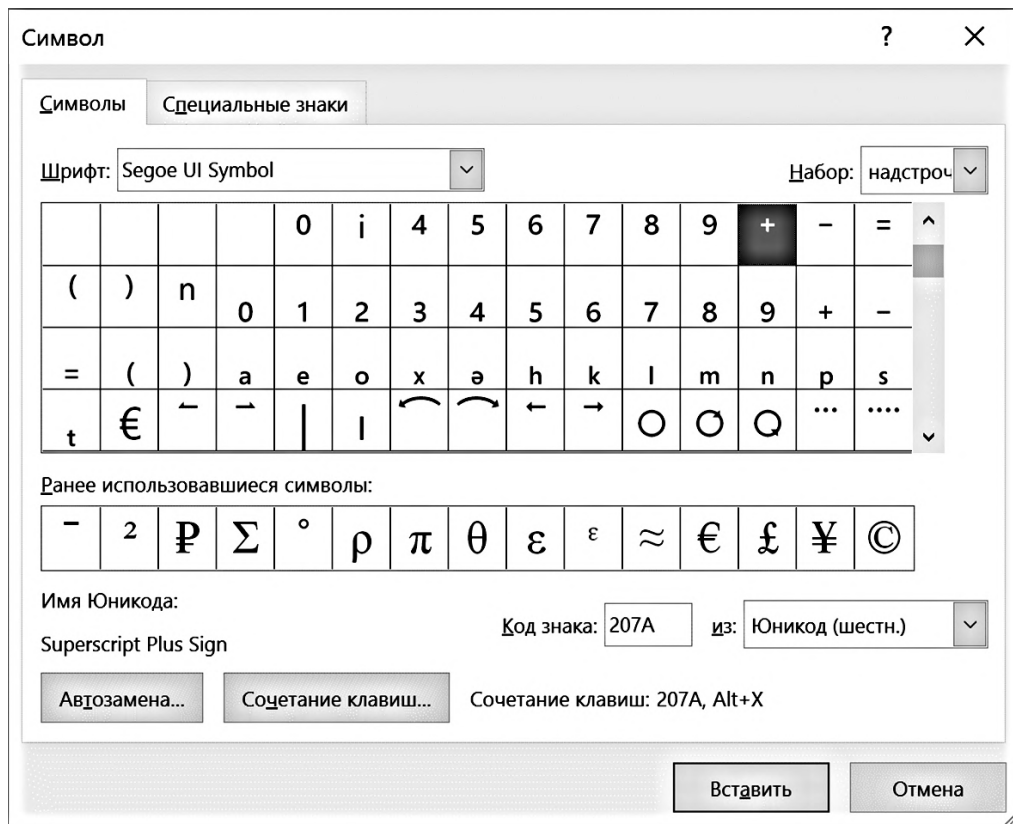


Рис. 4.8

Окно символов в среде Word

Русские единицы измерения

$$\text{моль/л} := \frac{\text{mole}}{\text{L}} \quad \text{ммоль/л} := \frac{\text{моль/л}}{1000} \quad \text{мг/л} := \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \text{г/моль} := \frac{\text{gm}}{\text{mole}}$$

Русские единицы измерения

$$d\text{NaOH} := 100 \text{ мг/л} \quad d\text{NaOH} := \frac{d\text{NaOH}}{(23 + 16 + 1) \text{ г/моль}} = 2.5 \text{ ммоль/л}$$

$$d\text{Na}_2\text{CO}_3 := 300 \text{ мг/л} \quad d\text{Na}_2\text{CO}_3 := \frac{d\text{Na}_2\text{CO}_3}{(2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.83 \text{ ммоль/л}$$

$$d\text{NaHCO}_3 := 200 \text{ мг/л} \quad d\text{NaHCO}_3 := \frac{d\text{NaHCO}_3}{(23 + 1 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.381 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma C := d\text{NaHCO}_3 + d\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5.211 \text{ ммоль/л}$$

$$[\text{Na}^+] := d\text{NaHCO}_3 + 2 d\text{Na}_2\text{CO}_3 + d\text{NaOH} = 10.541 \text{ ммоль/л}$$

$$K_w := 10^{-14} (\text{моль/л})^2 \quad K_1 := 4.3 \times 10^{-7} \text{ моль/л} \quad K_2 := 4.4 \times 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \end{pmatrix} \text{ ммоль/л}$$

Given

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma C$$

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{pmatrix} := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}]) = \begin{pmatrix} 1.06 \times 10^{-5} \\ 5.474 \\ 0.126 \\ 5.104 \\ -0.018 \end{pmatrix} \text{ ммоль/л}$$

$$\text{pH} := -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{моль/л}}\right) = 7.975 \quad \text{pOH} := -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{\text{моль/л}}\right) = 2.262 \quad \text{pH} + \text{pOH} = 10.236$$

Рис. 4.9

Расчет значения pH исследуемого водного раствора в среде Mathcad 15

Без индексов можно обойтись, если использовать специальные символы, отсутствующие на клавиатуре, доступ к которым открывает команда Вставка/Символ/Другие символы... в среде текстового редактора Word, который установлен практически на каждом компьютере — см. рис. 4.8.

Нужные символы (знаки «плюс» и «минус», маркирующие ионы, числа 2 и 3, фиксирующие количество атомов или зарядов иона) в виде нижних или верхних индексов можно вставить в документ Word, а потом скопировать в формируемое имя переменной с «химической» нотацией. Так и было сделано при создании расчетов, показанных, например, на рис. 4.9.

Основные отличия в решениях, показанных на рис. 4.2–4.5 и 4.9, сосредоточены в способе решения системы алгебраических уравнений в среде Mathcad 15 и Mathcad Prime.

В среде Mathcad Prime отказались от ключевого слова **Given**, отмечающего начало ввода уравнений. Одна из причин такого решения в том, что некоторые пользователи после ввода этого слова машинально нажимают клавишу пробела и превращают ключевое слово в комментарий. Задача при этом перестает решаться, а пользователь не понимает, в чем ошибка. В среде Mathcad Prime для ввода блока решателя необходимо нажать соответствующую кнопку **Решить** в меню (в ленте) **Математика** (рис. 4.1). После этого, повторяем, появится соответствующая область решения (рис. 4.4), которая разбита на три зоны: зона ввода первого предположения, зона ввода ограничений (системы уравнений, например) и зона самого решения.

Переменные, заданные в области первого предположения в среде Mathcad Prime, являются локальными — они видимы только в области решения.

В среде Mathcad Prime используется довольно совершенный аппарат численного решения задачи. Это сказалось на том, что решения, представленные на рис. 4.5 ($\text{pH} = 11,02$) и рис. 4.9 ($\text{pH} = 7,975$), отличаются друг друга. Почему возникла такая разница?

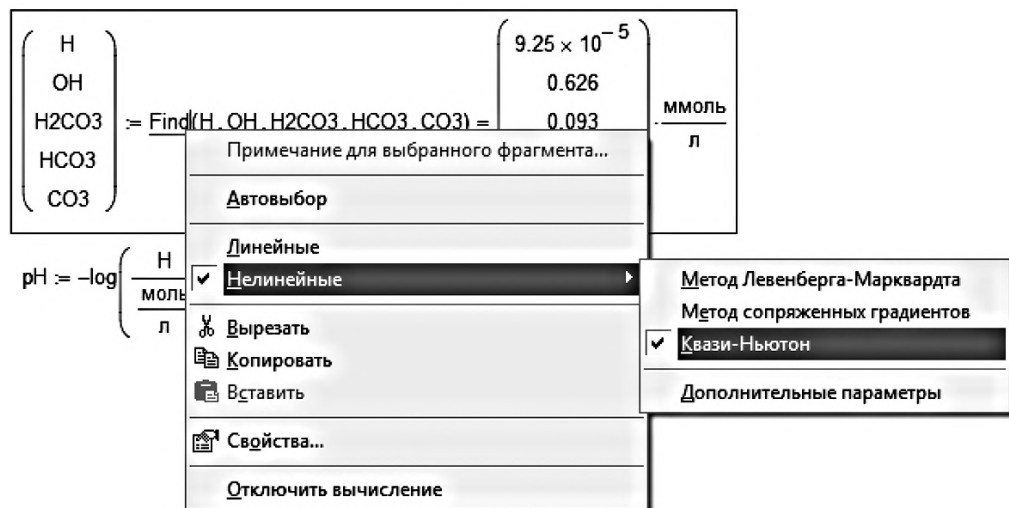


Рис. 4.10

Методы решения систем алгебраических уравнений в среде Mathcad 15

Дело в том, что в средах Mathcad 15 и Mathcad Prime использовались разные методы численного решения системы уравнений. В среде Mathcad 15 можно нажать правую кнопку мыши на имени функции **Find** и узнать, какой метод используется при решении задачи, — см. рис. 4.10.

При желании можно сменить метод решения и настроить дополнительные параметры. Но большинство пользователей Mathcad не знают о такой возможности и не настраивают пакет на решение систем уравнений. Поэтому-то в Mathcad Prime от таких настроек отказались, настроив функцию **Find** только на метод Левенберга–Маркворта. В решении же на рис. 4.9 был использован метод Квази–Ньютона. Отсюда и разница в значениях pH, рассчитанных в средах Mathcad 15 (рис. 4.9) и Mathcad Prime (рис. 4.5)!

Различия обусловлены тем, что были применены разные методы решения задач.

Покажем (рис. 4.12), как разные методы решения системы уравнений дают разные результаты в среде Mathcad 15.

Сравните результаты расчетов на рис. 4.4 и рис. 4.12.

Не следует также забывать, что отдельные уравнения рассматриваемой системы должны решаться с различной точностью, а точность тут одна — 0,001. Если уменьшать значение системных переменных **TOL** и **CTOL**, вызвав диалоговое окно, показанное на рис. 4.11, то функция **Find** может начать выдавать не решения, правильные или ложные, а... сообщение об ошибке. Даже если пользователю удастся настроить пакет Mathcad на решение конкретной системы уравнений, то при смене исходных данных не исключено, что функция **Find** снова начнет выдавать неверные ответы или сообщения об ошибке.

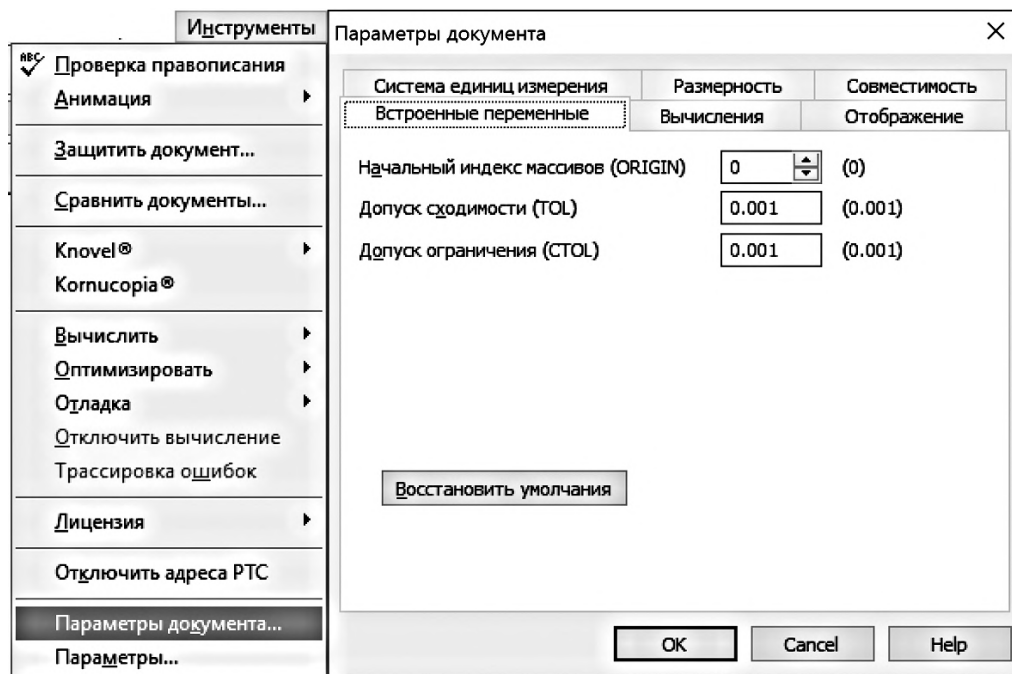


Рис. 4.11

Настройка точности решения систем алгебраических уравнений в среде Mathcad 15

$$\text{моль/л} := \frac{\text{mole}}{\text{L}} \quad \text{ммоль/л} := \frac{\text{моль/л}}{1000} \quad \text{мг/л} := \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \text{г/моль} := \frac{\text{gm}}{\text{mole}}$$

$$d\text{NaOH} := 100 \text{ мг/л} \quad d\text{NaOH} := \frac{d\text{NaOH}}{(23 + 16 + 1) \text{ г/моль}} = 2.5 \text{ ммоль/л}$$

$$d\text{Na}_2\text{CO}_3 := 300 \text{ мг/л} \quad d\text{Na}_2\text{CO}_3 := \frac{d\text{Na}_2\text{CO}_3}{(2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.83 \text{ ммоль/л}$$

$$d\text{NaHCO}_3 := 200 \text{ мг/л} \quad d\text{NaHCO}_3 := \frac{d\text{NaHCO}_3}{(23 + 1 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.381 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma C := d\text{NaHCO}_3 + d\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5.211 \text{ ммоль/л}$$

$$[\text{Na}^+] := d\text{NaHCO}_3 + 2d\text{Na}_2\text{CO}_3 + d\text{NaOH} = 10.541 \text{ ммоль/л}$$

$$K_w := 10^{-14} (\text{моль/л})^2 \quad K_1 := 4.3 \times 10^{-7} \text{ моль/л} \quad K_2 := 4.4 \times 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \end{pmatrix} \text{ ммоль/л}$$

Given

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma C$$

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{pmatrix} := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}]) = \begin{pmatrix} 1.06 \times 10^{-5} \\ 5.474 \\ 0.126 \\ 5.104 \\ -0.018 \end{pmatrix} \text{ ммоль/л}$$

Levenberg-Marquardt
Conjugate Gradient
☒ Quasi-Newton

$$\text{pH} := -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{моль/л}}\right) = 7.975 \quad \text{pOH} := -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{\text{моль/л}}\right) = 2.262 \quad \text{pH} + \text{pOH} = 10.236$$

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{pmatrix} := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}]) = \begin{pmatrix} 1.504 \times 10^{-5} \\ 5.489 \\ 0.173 \\ 5.023 \\ 0.014 \end{pmatrix} \text{ ммоль/л}$$

Levenberg-Marquardt
☒ Conjugate Gradient
Quasi-Newton

$$\text{pH} := -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{моль/л}}\right) = 7.823 \quad \text{pOH} := -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{\text{моль/л}}\right) = 2.26 \quad \text{pH} + \text{pOH} = 10.083$$

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{pmatrix} := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}]) = \begin{pmatrix} 1.862 \times 10^{-9} \\ 5.352 \\ 2.266 \times 10^{-5} \\ 5.233 \\ -0.022 \end{pmatrix} \text{ ммоль/л}$$

☒ Levenberg-Marquardt
Conjugate Gradient
Quasi-Newton

$$\text{pH} := -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{моль/л}}\right) = 11.73 \quad \text{pOH} := -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{\text{моль/л}}\right) = 2.271 \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.001$$

Рис. 4.12

Решение системы уравнений в среде Mathcad 15 разными методами



$$d\text{NaOH} := 100 \text{ мг/л} \quad d\text{NaOH} := \frac{d\text{NaOH}}{(23 + 16 + 1) \text{ г/моль}} = 2.5 \text{ ммоль/л}$$

$$d\text{Na}_2\text{CO}_3 := 300 \text{ мг/л} \quad d\text{Na}_2\text{CO}_3 := \frac{d\text{Na}_2\text{CO}_3}{(2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.83 \text{ ммоль/л}$$

$$d\text{NaHCO}_3 := 200 \text{ мг/л} \quad d\text{NaHCO}_3 := \frac{d\text{NaHCO}_3}{(23 + 1 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 2.381 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma C := d\text{NaHCO}_3 + d\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5.211 \text{ ммоль/л}$$

$$[\text{Na}^+] := d\text{NaHCO}_3 + 2 \cdot d\text{Na}_2\text{CO}_3 + d\text{NaOH} = 10.541 \text{ ммоль/л}$$

$$K_w := 10^{-14} (\text{моль/л})^2 \quad K_1 := 4.3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad K_2 := 4.4 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Guess Values	$\begin{bmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \end{bmatrix} \text{ ммоль/л}$
Constraints	$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + d\text{HCl} + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma C$
Solver	$f(d\text{HCl}) := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}])$

$$\text{pH}(d\text{HCl}) := -\log\left(\frac{f(d\text{HCl})_0}{\text{моль/л}}\right) \quad d\text{HCl}_e := 15 \text{ ммоль/л} \quad d\text{HCl} := 0, \frac{d\text{HCl}_e}{300} .. d\text{HCl}_e$$

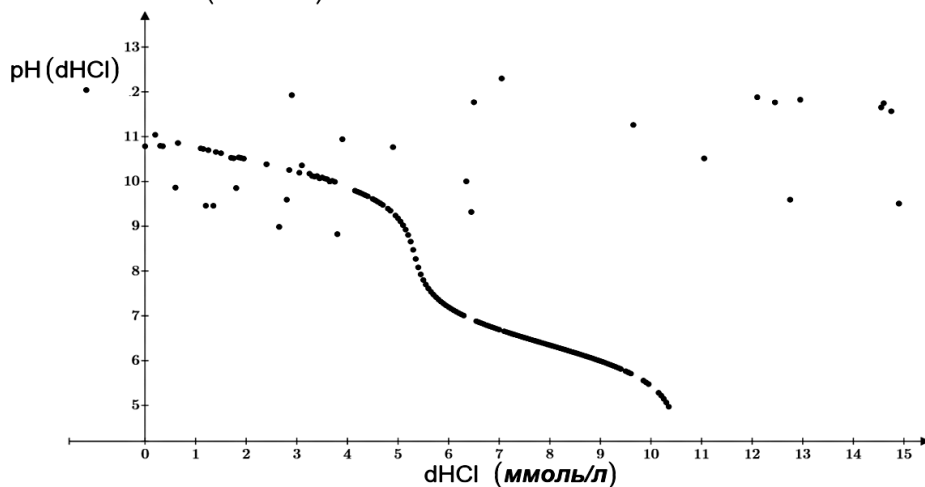


Рис. 4.13

Создание функции пользователя на основе блока

Исследуем, как будет изменяться значение pH при введении в раствор дополнительного количества соляной кислоты до какой-то заданной величины концентрации анионов хлора в воде. Именно так определяют щелочность технической и природной воды (см. Приложение).

На рисунке 4.13 показана попытка дать ответ на этот вопрос.

Решение. В расчет внесено два изменения. Во-первых, в уравнение электронейтральности введена концентрация хлор-анионов («доза» соляной кислоты $dHCl$, которая численно равна концентрации HCl). Во-вторых, встроенная в Mathcad функция **Find** теперь не возвращает вектор с ответами (см. рисунки 4.4 и 4.6), а формирует функцию $f(dHCl)$, которая также является вектором. Первый, вернее, нулевой элемент этого вектора — $f(dHCl)_0$ — это функция, возвращающая молярную концентрацию катиона водорода $[H^+]$.

Примечание. Обычно самый верхний элемент вектора, верхнюю строку матрицы и левый ее столбец считаются *первыми*. Но в среде Mathcad 15 и Mathcad Prime эти элементы массивов по умолчанию считаются *нулевыми*. Поэтому-то мы в операторе создания функции-скаляра $pH(dHCl)$ у функции-вектора $f(dHCl)$ выделили нулевой, а не первый нижний индекс. Этот индекс не следует путать с текстовым индексом, который формировал имена переменных (см. выше). Индекс у функции $f(dHCl)$ — это не просто индекс, а оператор, возвращающий заданный элемент вектора. В данном случае он, повторяем, нулевой. В этом можно убедиться, если подвести курсор к функции f , — у индекса появится открывающая квадратная скобка: $f(dHCl)_0$. Нажимая «горячую» клавишу $[$ мы вводим в расчет элемент массива, а не текстовый индекс (см. кнопку a_2 на рис. 4.1).

Зависимость pH раствора от концентрации соляной кислоты (функция $pH(dHCl)$) графически изображена на рис. 4.13. Видно, что, особенно при повышенных дозах соляной кислоты, решений нет или они неверные. Более того, при изменении состава исходного раствора может оказаться, что ответов не будет на всем диапазоне доз кислоты. Это является следствием особенностей численных методов, заложенных в функцию **Find**, о которых мы поговорим ниже.

Встроенные средства решения уравнений в среде Mathcad просты и наглядны, но часто от них по вышеотмеченным причинам приходится отказываться и составлять собственный алгоритм решения задачи, опираясь на инструменты *символьной математики* и *программирования*, встроенные в Mathcad.

На рисунке 4.14 показано, как два оператора символьной математики Mathcad (**substitute** — заменить и **solve** — решить) вывели формулу, по которой можно рассчитать концентрацию карбонат-ионов, в зависимости от значений других пяти переменных и констант. Эту формулу мы вставим в программу расчета равновесных концентраций ионов в исследуемом растворе. При этом воспользуемся методом половинного деления.

Значение pH водных растворов обычно находится в пределах от 1 до 14 единиц. На рисунке 4.15 задаются эти два значения для переменных pH_1 и pH_2 , у которых делением пополам находится первое приближение задачи — pH . По заданному значению pH рассчитываются концентрации остальных ионов: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}]$ (см. формулу на рис. 4.14), $[HCO_3^-]$ и уголекислоты $[H_2CO_3]$, то есть равновесный состав.

Если (см. встроенную функцию **if**) при этом сумма зарядов катионов окажется больше суммы зарядов анионов, то диапазон значений pH уменьшается таким образом: значение pH_1 становится равным значению pH , иначе значение

$$\begin{aligned}
 \text{substitute, } [H_2CO_3] &= \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{K_1} \\
 \text{substitute, } [HCO_3^-] &= \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_2} \\
 [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = \Sigma C &\xrightarrow{\text{solve, } [CO_3^{2-}]} \frac{\Sigma C \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2}
 \end{aligned}$$

Рис. 4.14

Автоматический вывод формулы для расчета концентрации карбонатов в растворе

```

pH (dHCl) :=
  [Cl⁻] ← dHCl
  pH₁ ← 1
  pH₂ ← 14
  while pH₂ - pH₁ > 0.0001
    pH ← (pH₁ + pH₂) / 2
    [H⁺] ← 10-pH моль/л
    [OH⁻] ← Kw / [H⁺]
    [CO₃²⁻] ← (K₁ · K₂ · ΣC) / ([H⁺]² + K₁ · [H⁺] + K₁ · K₂)
    [HCO₃⁻] ← ([H⁺] · [CO₃²⁻]) / K₂
    if ([Na⁺] + [H⁺]) > [OH⁻] + [Cl⁻] + [HCO₃⁻] + 2 · [CO₃²⁻], pH₁ ← pH, pH₂ ← pH
  pH
  
```

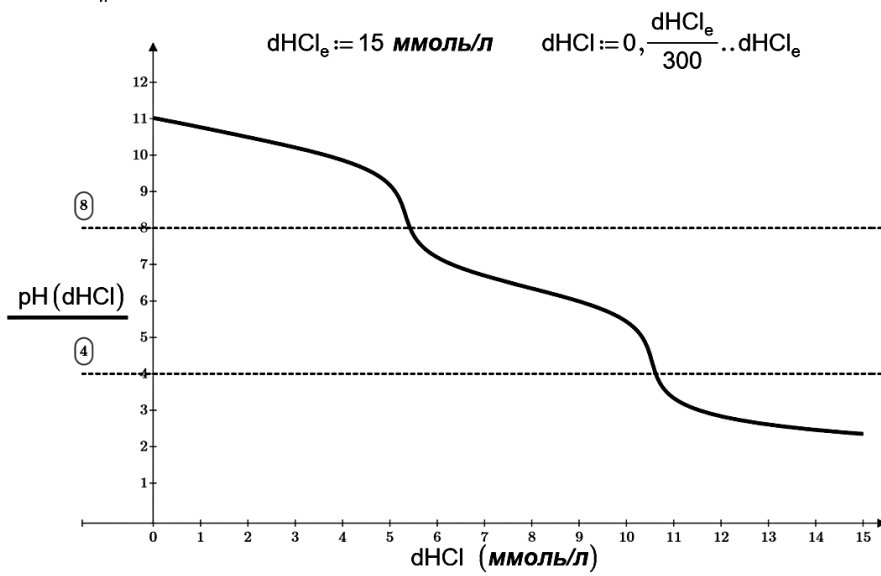


Рис. 4.15

Построение кривой титрования буферного водного раствора


```

f([Cl⁻]) := ⌈ [ pH₁ ← 1  pH₂ ← 14 ]
               while pH₂ - pH₁ > 0.0001
               ⌈ [ pH ← (pH₁ + pH₂) / 2  [H⁺] ← 10⁻ᵖᴴ  моль/л  [OH⁻] ← (K_w / [H⁺]) ]
                 ⌈ [CO₃²⁻] ← (K₁ · K₂ · ΣC) / ([H⁺]² + K₁ · [H⁺] + K₁ · K₂)  [HCO₃⁻] ← ([H⁺] · [CO₃²⁻]) / K₂ ]
                   [H₂CO₃] ← ([H⁺] · [HCO₃⁻]) / K₁
                   if [Na⁺] + [H⁺] > [OH⁻] + [Cl⁻] + [HCO₃⁻] + 2 · [CO₃²⁻]
                   ⌈ pH₁ ← pH
                   else
                   ⌈ pH₂ ← pH
               ⌈ [ pH
                 [CO₃²⁻]
                 [HCO₃⁻]
                 [H₂CO₃] ]

```

$$pH(dHCl) := f(dHCl)_0 \quad [CO_3^{2-}](dHCl) := \frac{f(dHCl)_1}{\Sigma C}$$

$$[HCO_3^-](dHCl) := \frac{f(dHCl)_2}{\Sigma C} \quad [H_2CO_3](dHCl) := \frac{f(dHCl)_3}{\Sigma C}$$

$$[Cl^-]_e := 15 \text{ ммоль/л} \quad [Cl^-] := 0, \frac{[Cl^-]_e}{300} \dots [Cl^-]_e$$

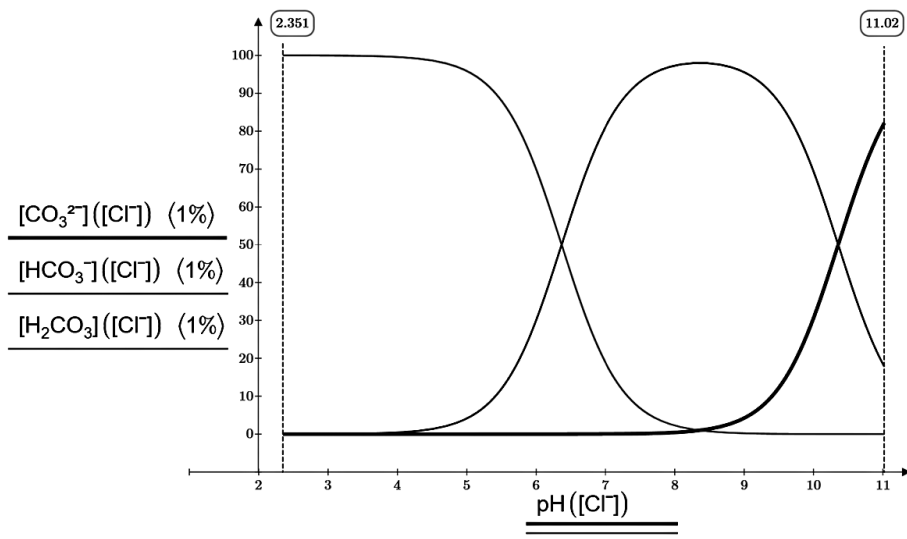


Рис. 4.16

Построение графиков изменения содержания (% масс) уголекислоты, бикарбонат- и карбонат-анионов в растворе в зависимости от значения pH

pH_2 становится равным значению pH . Этими присваиваниями сужается диапазон возможных значений pH до тех пор, пока (см. конструкцию **while** на рис. 4.15) точность расчета не станет приемлемой: 0,0001 единиц pH .

Если задать «дозу» соляной кислоты в форме переменной диапазона со значениями от 0 до 15 ммоль/л и с небольшим шагом (301 точка на графике), то несложно построить четкую кривую титрования буферного раствора угольной кислоты и ее солей. На кривой прослеживаются два перехода: фенолфталеиновый и метилоранжевый — см. график на рис. 4.15. Чем они определяются, показано на следующем рисунке. На рисунке 4.13 мы видели только отдельные фрагменты решения.

На рисунке 4.16 отображена программа, немного переделанная из программы, показанной на рис. 4.15. Новая программа позволяет построить еще некоторые интересные и известные кривые: графики изменения концентраций углекислоты, бикарбонат- и карбонат-анионов в растворе в зависимости от значения pH .

Из графика на рисунке 4.16 видно, что при значении pH , равном примерно 4,9, в воде «оттитрованы» карбонат-ионы и происходит резкое снижение значения pH (фенолфталеиновый переход), а при значении pH , равном примерно 4,4, в воде «оттитрованы» бикарбонат-ионы и происходит новое резкое снижение значения pH (метилоранжевый переход).

На рисунке 4.16 построен не обычный (как на рис. 4.15), а так называемый *параметрический график* — график, где по осям не просто функция и ее аргумент (рис. 4.15), а четыре функции с общим аргументом-параметром $[H^+]$.

Еще два отличия в программах, показанных на рис. 4.15 и 4.16. В программе на рисунке 4.14 использовалась *функция* **if**, а в программе на рис. 4.16 — оператор **if**. Кроме того, в программе на рис. 4.16 некоторые строки содержат несколько операторов. Они записаны в форме матрицы с одной строкой. Так можно сделать программу более компактной, чтобы она вся умещалась на дисплее. В таком виде ее лучше читать и исправлять при необходимости.

О программировании в среде Mathcad. Пакет Mathcad создавался для тех пользователей компьютеров, кто не умел или не хотел использовать языка программирования или «бухгалтерские» электронные таблицы для решения своих учебных, инженерных и научных задач. Пакет Mathcad позволяет решать довольно сложные задачи (искать корни уравнений и их систем, строить графики и т. д. и т. п.) без программирования. Но рано или поздно потребность в программировании в среде Mathcad станет необходимой; и мы в этом только что убедились.

При программировании в среде Mathcad используются следующие приемы:

1. *Изменение естественного порядка выполнения операторов.* Под естественным порядком понимается порядок сверху-вниз и слева-направо. Программы же позволяют некоторые части расчета выполнять несколько раз либо делать выбор операторов для выполнения. На рисунках 4.15 и 4.16 повтор выполняет оператор **while**, а выбор — оператор или функция **if**.

2. *Объединение отдельных операторов в программные блоки,* которые выполняются как единый оператор. На рисунках 4.15 и 4.16 такие блоки отмечены двойной вертикальной линией слева от операторов и одинарной линией — справа от них. Программные блоки (вертикальные линии) вводятся в расчет нажатием клавиши **||** на панели **Programming/Программирование** — см. рис. 4.1. На этой же панели инструментов расположены кнопки ввода в расчет операторов **while**,

for, if и др., изменяющих естественный порядок выполнения расчетных операторов.

3. Использование локальных переменных, которые задаются не оператором **Var := ...**, а оператором **Var ← ...**. Локальные переменные видимы (доступны) только в самой программе, но могут быть «выпущены на свободу» — стать видимыми во всем расчете оператором последней строки программы и/или оператором **return** (см. соответствующую кнопку на рис. 4.1).

Повторяем, что наши расчеты, показанные выше, работали с привлечением единиц измерения химических величин. Очень часто пользователи Mathcad по ряду причин не используют этот инструмент в расчетах. Одна из причин такова: вектор выводимых данных в расчете, показанном на рис. 4.16, содержит одну безразмерную величину (значение pH) и три размерных величины (молярные концентрации). Но вектор в среде Mathcad 15 может хранить либо безразмерные величины, либо величины одной размерности. Этот недостаток исправлен только в новой версии Mathcad — в Mathcad Prime. Но и там размерные величины работают не со всеми встроенными инструментами. Это и опыт ручного счета и работы с электронными таблицами и языками программирования заставляют многих пользователей пакета Mathcad отказываться от работы с таким удобным инструментом, как размерные величины. Но отказ тут может быть более прагматичным, а компромисс можно найти следующий.

При отказе от инструмента размерных величин рекомендуется сами единицы измерений использовать для пересчетов и для комментирования. Для этого расчеты буферного раствора достаточно предварить операторами, показанными на рис. 4.17.

Операторами, показанными на рис. 4.17, мы не только сделали массу (kg), количество вещества (mole) и длину (m — метр) безразмерными величинами, но и ввели в расчет русские составные единицы измерения: моль/л, ммоль/л, мг/л и г/моль. При этом механизм пересчета единиц измерения будет сохранен. Отключится только механизм контроля размерностей: килограмм с молем сложить невозможно, а «единичный» килограмм ($\text{kg} := 1$) с «единичным» молем ($\text{mole} := 1$) — можно, что чревато ошибками в расчетах в среде Mathcad 15.

Программа-функция на рисунке 4.18 возвращает вектор безразмерных величин. Если в области операторов, показанной на рис. 4.16, убрать или заглушить операторы $\text{kg} := 1$, $\text{mole} := 1$ и $m := 1$ (восстановить тем самым полную работу с размерными величинами), то появится сообщение об ошибке — вектор не может содержать разные физические величины.

▼ Безразмерные русские единицы измерения				
$\text{kg} := 1$	$\text{mole} := 1$	$\text{m} := 1$	$L := \frac{\text{m}^3}{1000}$	
$\text{моль/л} := \frac{\text{mole}}{L}$	$\text{ммоль/л} := \frac{\text{mole}}{1000 \cdot L}$	$\text{мг/л} := \frac{\text{kg}}{10^6 L}$	$\text{г/моль} := \frac{\text{kg}}{10^3 \cdot \text{mole}}$	
▲ Безразмерные русские единицы измерения				

Рис. 4.17

Имитация единиц измерения физико-химических величин

$$d\text{NaOH} := 100 \cdot \text{мг/л} \quad d\text{NaOH} := \frac{d\text{NaOH}}{(23 + 16 + 1) \cdot \text{г/моль}} = 2.5 \cdot \text{ммоль/л}$$

$$d\text{Na}_2\text{CO}_3 := 300 \text{мг/л} \quad d\text{Na}_2\text{CO}_3 := \frac{d\text{Na}_2\text{CO}_3}{(2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16) \cdot \text{г/моль}} = 2.83 \cdot \text{ммоль/л}$$

$$d\text{NaHCO}_3 := 200 \text{мг/л} \quad d\text{NaHCO}_3 := \frac{d\text{NaHCO}_3}{(23 + 1 + 12 + 3 \cdot 16) \cdot \text{г/моль}} = 2.381 \cdot \text{ммоль/л}$$

$$\Sigma C := d\text{NaHCO}_3 + d\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5.211 \cdot \text{ммоль/л}$$

$$[\text{Na}^+] := d\text{NaHCO}_3 + 2 \cdot d\text{Na}_2\text{CO}_3 + d\text{NaOH} = 10.541 \cdot \text{ммоль/л}$$

$$K_w := 10^{-14} \cdot (\text{моль/л})^2 \quad K_1 := 4.3 \times 10^{-7} \cdot \text{моль/л} \quad K_2 := 4.4 \times 10^{-11} \cdot \text{моль/л}$$

```

f([Cl-]) :=
  pH1 ← 1
  pH2 ← 14
  while pH2 - pH1 > 0.0001
    pH ← (pH2 + pH1) / 2
    [H+] ← 10-pH · моль/л
    [OH-] ← Kw / [H+]
    [CO32-] ← (K1 · K2 · ΣC) / ([H+]2 + K1 · [H+] + K1 · K2)
    [HCO3-] ← ([H+] · [CO32-]) / K2
    [H2CO3] ← ([H+] · [HCO3-]) / K1
    if ([Na+] + [H+] > [OH-] + [Cl-] + [HCO3-] + 2 · [CO32-], pH1 ← pH, pH2 ← pH)
  (
    pH
    [CO32-]
    [HCO3-]
    [H2CO3]
  )

```

$$pH([H^+]) := f([H^+])_0 \quad [CO_3^{2-}]([H^+]) := \frac{f([H^+])_1}{\Sigma C}$$

$$[HCO_3^-]([H^+]) := \frac{f([H^+])_2}{\Sigma C} \quad [H_2CO_3]([H^+]) := \frac{f([H^+])_3}{\Sigma C}$$

$$[H^+]_e := 15 \cdot \text{ммоль/л} \quad [H^+] := 0, \frac{[H^+]_e}{3000} \dots [H^+]_e$$

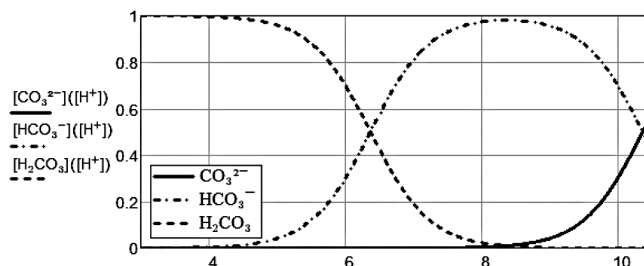


Рис. 4.18

Построение графика зависимости концентрации уголекислоты, бикарбонат- и карбонат-анионов в буферном водном растворе в зависимости от значения pH

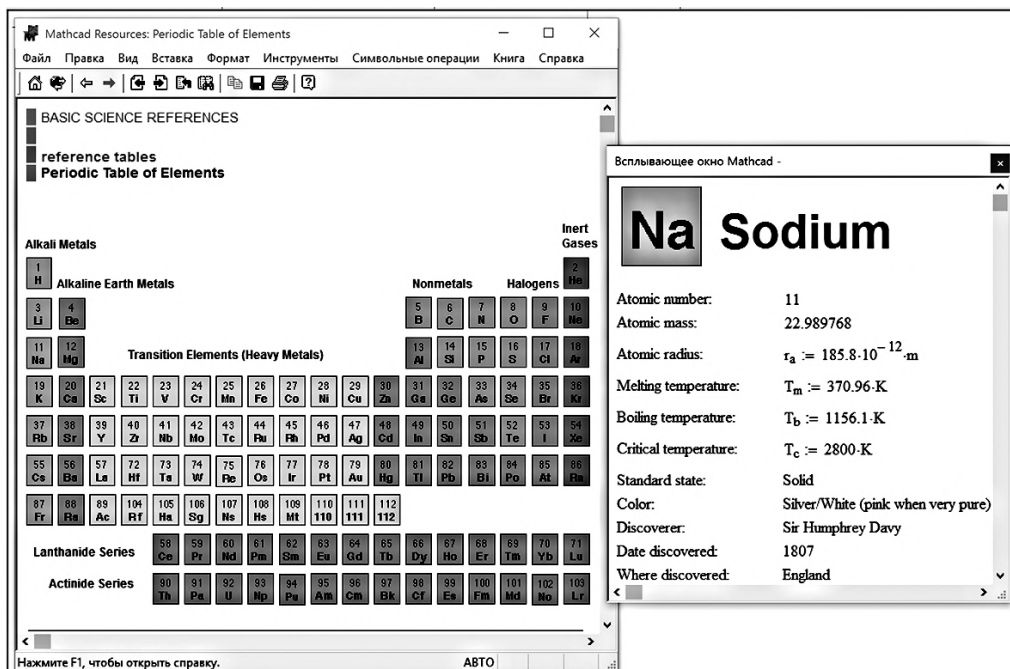


Рис. 4.19

Таблица Менделеева, встроенная в Mathcad



Molar Mass Calculator

Enter a chemical formula of a compound
to calculate its molar mass

NaHCO₃

Recalculate

MolarMass = 84.01 g/mole

Рис. 4.20

Сайт по расчету молярной массы (сделано в Mathcad)

Примечание. На рисунках 4.2 и 4.18 показано, как ведется пересчет массовой концентрации в молярную с опорой на значения молярной массы. Откуда можно взять эти физико-химические константы? В среде Mathcad 15 есть соответствующие встроенные справочные таблицы — см. рис. 4.19, из которых можно узнать не только атомную массу соответствующего химического элемента, но и получить другую информацию — имя первооткрывателя элемента, например.

Заметьте, что мы в расчетах на рис. 4.2 и других подобных не стали сами складывать молярные (атомные) массы отдельных элементов, а поручили это делать компьютеру.

О молярных массах элементов и соединений можно также справиться в Интернете, например, на авторском сайте по адресу <http://tw.t.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Chem/MW.xmcd> — см. рис. 4.20.

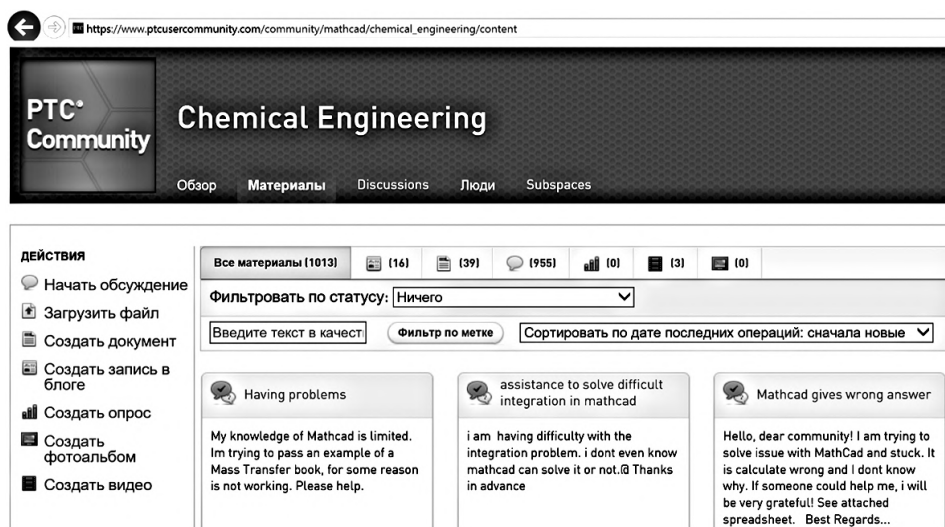


Рис. 4.21

«Химическая» страница сайта пользователей Mathcad

Сайт (рис. 4.20) создавался людьми из разных стран: России, Украины, Англии — см. <https://www.ptcusercommunity.com/message/184820>.

В Интернете же можно помещать свои решения с просьбой о помощи [35]. Для этого лучше всего «вывесить» задачу на профессиональном форуме — на форуме пользователей пакета Mathcad (<https://www.ptcusercommunity.com/community/mathcad>). В настоящее время, в эру Интернета это довольно распространенная практика решения задач школьниками, студентами, инженерами. Мы рекомендуем читателям обращаться к этому сайту, если возникнут проблемы при решении задач в среде Mathcad. На сайте, кстати, есть раздел по химии Chemical Engineering — см. рис. 4.21.

На 17 мая 2017 года последним обращением на данный сайт было такое: «Мои знания пакета Mathcad ограничены. Хочу выполнить пример из книги по массообмену, но у меня не получается. Прошу помочь мне!» Галочка левее заголовка Having problems окрашена в зеленый цвет. Это означает, что проблема решена: кто-то помог этому новичку.

На сайте PTC Community авторы создали страницу данной книги, где будут размещены все решения в среде Mathcad и другие полезные материалы. Читателям не придется вручную набирать решения, показанные на рисунках книги, — достаточно обратиться к сайту: <https://www.ptcusercommunity.com/groups/ionic-equations>.

Примечание. В июне 2017 года фирма PTC перевела форум своих программ на новую платформу. Вследствие этого некоторые ссылки на этот форум могут работать неправильно. Но читатель при желании легко найдет на этом форуме сайт данной книги.

Дивертимент. Плотность раствора и концентрация растворенного вещества.

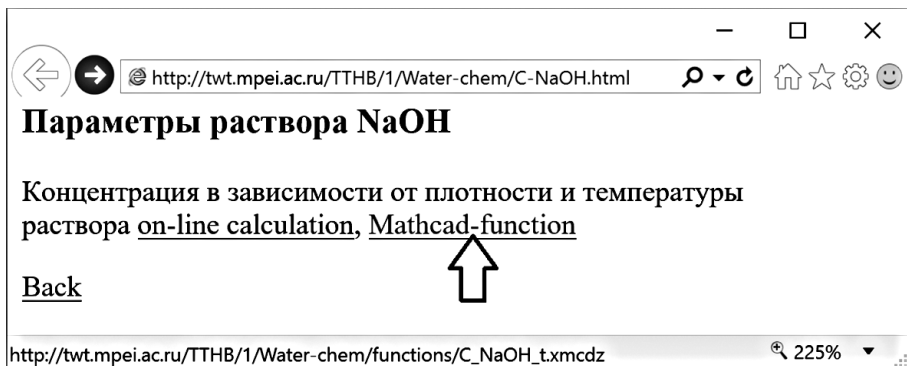


Рис. 4.22

Расчетный сайт по параметрам водного раствора едкого натра

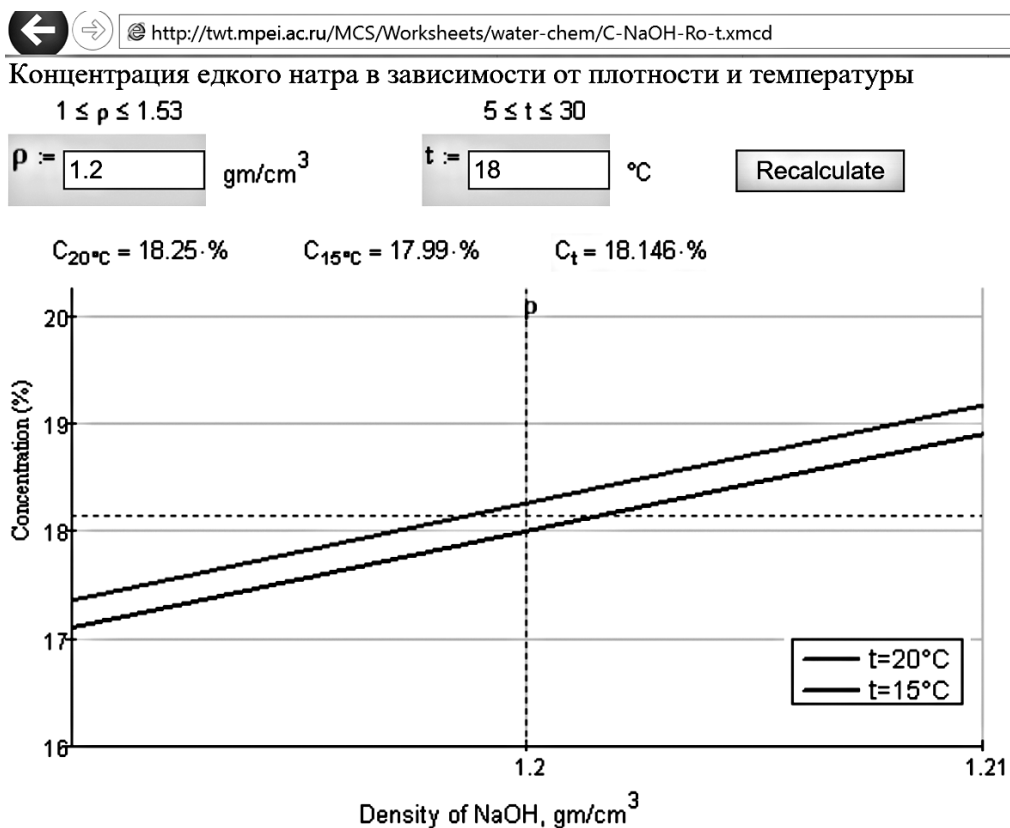


Рис. 4.23

Сайт по онлайн-расчету концентрации водного раствора NaOH

По условию задачи 4.1 в воду добавили следующие химические соединения: 100 мг NaOH, 300 мг Na_2CO_3 и 200 мг NaHCO_3 . Допустим, что соли имеются в твердом виде и их можно отвесить на лабораторных весах, а щелочь (едкий натр) — в виде водного раствора с плотностью 1,2 г/мл (измерено ареометром) и температурой 18°C (измерено термометром). Спрашивается, какой объем раствора NaOH нужно взять, чтобы в нем содержалось 100 мг чистого вещества. Для этого можно воспользоваться многочисленными таблицами из химических справочников и Интернета с табличными данными по плотности и концентрации водного раствора едкого натра.

Авторы обработали подобные таблицы и разместили их на собственном расчетном сайте — см. рис. 4.22.

На странице Интернета, показанной на рис. 4.22, есть три ссылки. Первая (on-line calculation) открывает путь к новой странице с онлайн-расчетом концентрации раствора едкого натра в зависимости от его плотности и температуры. Эта страница показана на рис. 4.23.

Зайдя на сайт, показанный на рис. 4.23, можно ввести значения плотности и температуры водного раствора NaOH и получить не только значение массовой доли (массового процента), но и видеть рабочую точку C_i на графике вблизи двух линий, отображающих зависимость концентрации от плотности для двух температур: 15°C и 20°C. Показаны только участки кривых вблизи заданной точки.

Если ввести другое значение плотности, то будут показаны другие участки кривых.

Вторая ссылка на рис. 4.22 позволяет работать в среде Mathcad 15 с так называемой *облачной функцией*.

На рисунке 4.24 показано, как после ввода в Mathcad-документ ссылки на другой, сетевой Mathcad-документ с именем $C_{\text{NaOH_t.xmcdz}}$ в рабочем документе становится видимой функция с именем $C_{\text{NaOHwater}}$, возвращающая значение массового процента водного раствора NaOH в зависимости от его плотности и температуры.

Если известны плотность и массовый процент растворенного вещества, то несложно подсчитать объем раствора (0,459 мл), содержащий 100 мг чистого вещества — см. конец рис. 4.24.

Третья ссылка, показанная на рис. 4.22, — ссылка Back переводит посетителя сайта на другой сайт с другими многочисленными расчетами по химии — см. начало этого сайта на рис. 4.25.

А как ведется расчет концентрации водного раствора NaOH в зависимости от его плотности?

На рис. 4.26 показано содержание Mathcad-документа, на который делается ссылка из рабочего документа, показанного на рис. 4.24. Там (рис. 4.25) ведется сплайн-интерполяция по дискретным (табличным) значениям плотности и концентрации для двух температур (15°C и 20°C), от которых линейной интерполяцией ищется нужная цифра.

Авторы разработали и более сложную методику статистической обработки табличных данных. Так, на рисунке 4.27 представлена страница из химического справочника с дискретными данными по плотности водного раствора NaCl в зависимости от его концентрации и температуры. На рисунке 4.28 показана Mathcad-функция с двумя аргументами, созданная на основе таблицы на рис. 4.27.

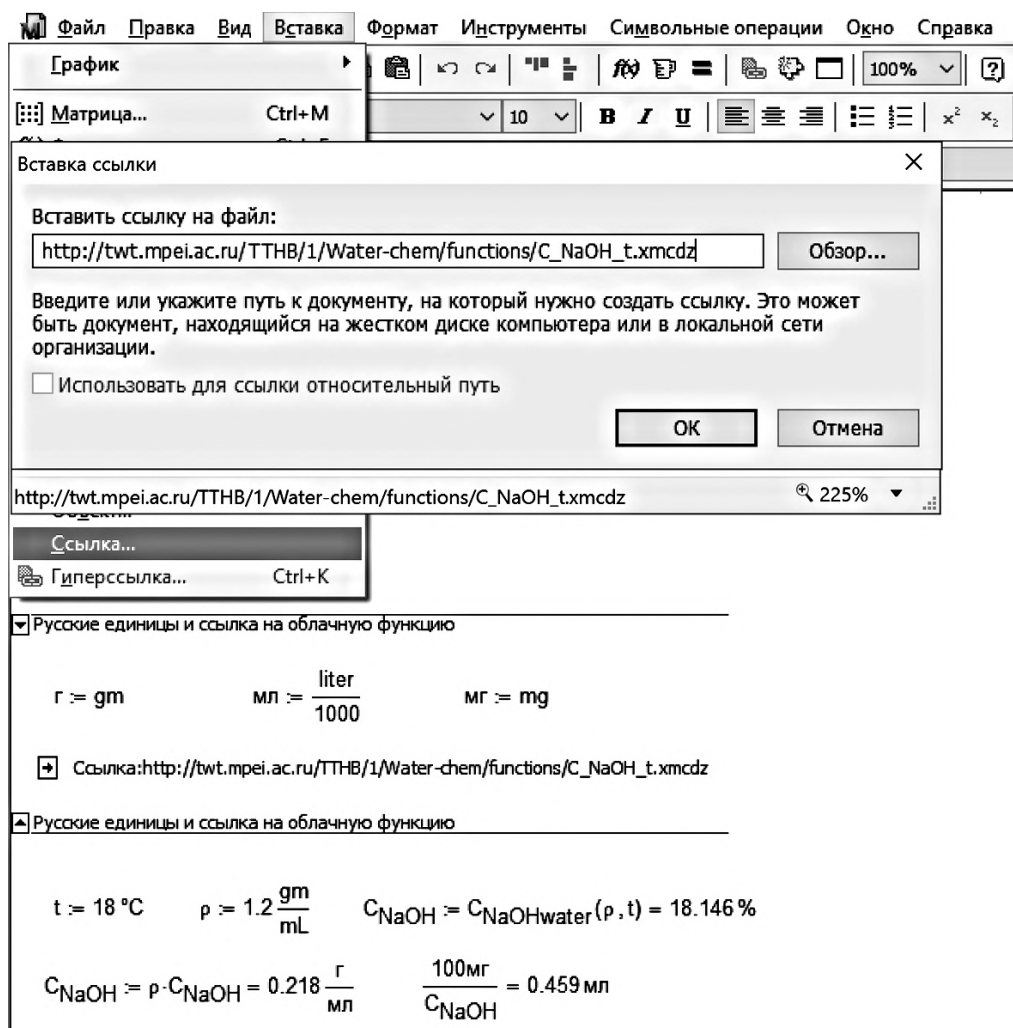


Рис. 4.24
Ссылка и работа с облачной функцией

Пустые места в матрице, показанной на рис. 4.28, содержат числовые константы, прописанные белым по белому. Значения этих констант подбираются так, чтобы они были более-менее правдоподобными и позволяли вести по ним сплайн-интерполяцию.

В среде Mathcad 15 допустимо у переменной или числовой константы поменять стиль, а затем этому стилю задать белый цвет шрифта. В принципе, числовые константы в матрице на рис. 4.28 можно было и не скрывать — показывать их черным по белому. Дело в том, что в программу на рис. 4.28 введены операторы

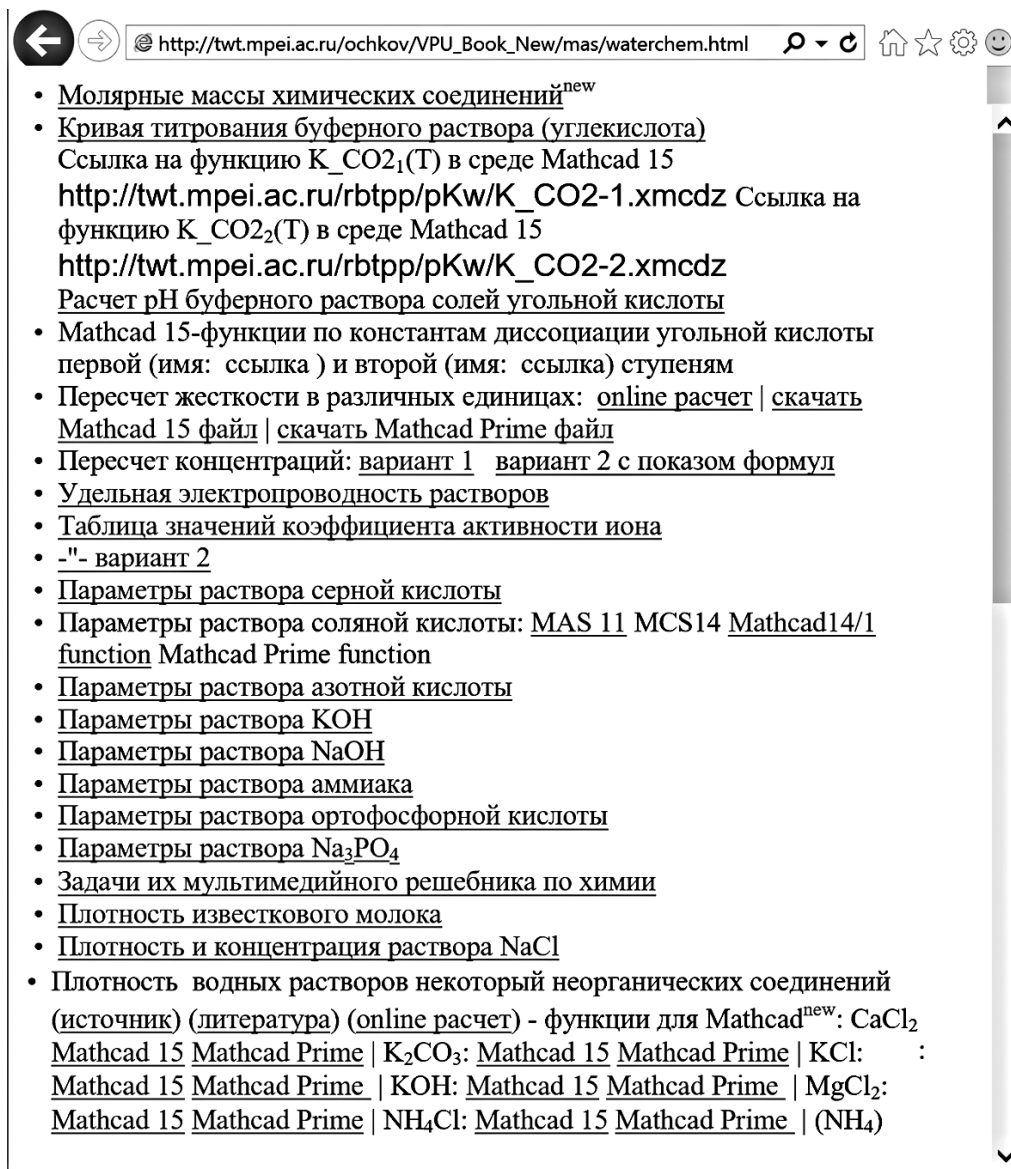


Рис. 4.25

Авторский сайт с химическими расчетами

контроля значения исходной температуры и плотности раствора. Если они выпадают из области, показанной таблицей на рис. 4.27, то вместо числового ответа выдается сообщение об ошибке.

Два замечания по рисункам 4.26 и 4.28.

Функции на этих рисунках реализуют так называемые *эмпирические формулы*. Физические формулы оперируют физическими величинами с любыми единицами задействованных величин. Эмпирические же формулы, формулы, полученные не в результате теоретического анализа задачи, а в результате

Concentration of the water solution NaOH as function of density and temperature

Concentration of the water solution NaOH as function of density and temperature (Data from Handbook of analytical chemistry)

```

CNaOHwater(ρ, t) := "Concentration of the water solution NaOH as function of density and temperature"

ρ ←  $\frac{\rho}{\frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}}$ 

return error("Error: ρ must be >= 1 gm/cm^3") if ρ < 1
return error("Error: ρ must be <= 1.53 gm/cm^3") if ρ > 1.53

t ←  $\frac{t - 273.15 \cdot \text{K}}{\text{K}}$ 

return error("Error: t must be >= 5 °C") if t < 5
return error("Error: t must be <= 30 °C") if t > 30

M20 ←  $\begin{pmatrix} 1.00 & 1.05 & 1.10 & 1.15 & 1.20 & 1.25 & 1.30 & 1.35 & 1.40 & 1.45 & 1.50 & 1.53 \\ 0.159 & 4.65 & 9.19 & 13.73 & 18.25 & 22.82 & 27.41 & 32.10 & 36.99 & 42.07 & 47.33 & 50.50 \end{pmatrix}$ 

rt20 ← (M20T)<ORIGIN>
ct20 ← (M20T)<ORIGIN+1>
C20°C ← interp(cspline(rt20, ct20), rt20, ct20, ρ)

M15 ←  $\begin{pmatrix} 1.0050 & 1.0500 & 1.1000 & 1.1500 & 1.2000 & 1.250 & 1.300 & 1.350 \\ 0.5 & 4.5 & 8.99 & 13.49 & 17.99 & 22.50 & 27.07 & 31.72 \end{pmatrix}$ 

rt15 ← (M15T)<ORIGIN>
ct15 ← (M15T)<ORIGIN+1>
C15°C ← interp(cspline(rt15, ct15), rt15, ct15, ρ)

return Ct ←  $\left[ C_{15^\circ\text{C}} + \frac{C_{20^\circ\text{C}} - C_{15^\circ\text{C}}}{5}(t - 15) \right] \cdot \%$ 

CNaOHwater $\left( 1.131 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}, 17^\circ\text{C} \right) = 11.871 \%$ 

```

Рис. 4.26

Превращение дискретных данных двух одномерных таблиц в функцию

статистической обработки опытных (эмпирических) данных, привязаны к конкретным единицам измерения. Так, в расчете на рис. 4.26 обрабатываемые статистически данные привязаны к плотности, измеренной в г/см³, температуре, измеренной по шкале Цельсия, и концентрации, выраженной в массовом проценте. Чтобы эмпирические формулы заработали в среде Mathcad с любыми единицами, необходимо поделить входные величины на соответствующие единицы, чтобы они стали безразмерными, а выходные данные — умножить на необходимую единицу.

**Зависимость плотности растворов хлористого натрия
различной концентрации от температуры [34]**

Содержа- ние соли, %	ρ (в кг/м³) при температуре, °C				
	15	0	—5	—10	—15
10	1075	1078	1079	—	—
11	1082	1086	1087	—	—
12	1089	1093	1095	—	—
13	1098	1101	1102	—	—
14	1103	1108	1110	—	—
15	1111	1116	1117	1119	—
16	1119	1124	1125	1125	—
17	1127	1133	1134	1135	—
18	1134	1141	1142	1144	—
19	1141	1147	1148	1149	1151
20	1151	1158	1160	1162	1163
21	1160	1165	1168	1169	1171
22	1168	1174	1176	1178	1180
23	1174	1181	1183	1185	1187
24	1184	1191	1194	1196	1198
25	1193	1199	1202	1204	—

Рис. 4.27

Таблица из Интернета

Статистическая обработка опытных данных ведется методом сплайн-интерполяции, при которой через четыре смежные точки проходит кривая полинома третьей степени. При ручных расчетах тут принимают кусочно-линейную интерполяцию, когда через две смежные точки проводится прямая линия. Анимацию интерполяции сплайнами можно увидеть на авторском сайте <https://www.ptcusercommunity.com/thread/60126>, а кусочно-линейную интерполяцию — здесь: <https://www.ptcusercommunity.com/videos/1512>. Кусочно-линейная интерполяция проста в реализации, но имеет бóльшую погрешность по сравнению с интерполяцией сплайнами.

```

pNaCl(t, ω, Check) := ⎛⎜ x ←  $\frac{t}{K} - 273.15$   y ←  $\frac{\omega}{\%}$  ⎞⎟
if Check
    Err ← "t и/или ω вне диапазона"
    return Err if x > 15 ∨ x < -15 ∨ y < 10 ∨ y > 25
    return Err if x < -5 ∧ y < 15
    return Err if x < -10 ∧ y < 19
    return Err if x < -10 ∧ y > 24
    M ← ⎛⎜ "ω, % \ t, °C"  15    0    -5   -10   -15 ⎞⎟
        10    1075 1078 1079
        11    1082 1086 1089
        12    1089 1093 1095
        13    1098 1101 1102
        14    1103 1108 1110
        15    1111 1116 1117 1119
        16    1119 1124 1125 1125
        17    1127 1133 1134 1135
        18    1134 1141 1142 1144
        19    1141 1147 1148 1149 1151
        20    1151 1158 1160 1162 1163
        21    1160 1165 1168 1169 1171
        22    1168 1174 1176 1178 1180
        23    1174 1181 1183 1185 1187
        24    1184 1191 1194 1196 1198
        25    1193 1199 1202 1204
    X ← reverse(submatrix(M, 0, 0, 1, 5)T)
    Y ← submatrix(M, 1, 16, 0, 0)
    Z ← submatrix(M, 1, 16, 1, 5)
    for i ∈ 0..cols(Z) - 1
        Zvi ← interp(cspline(Y, Z⓪), Y, Z⓪, y)
    interp(cspline(X, reverse(Zv)), X, reverse(Zv), x) ·  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ 

```

Рис. 4.28

Превращение дискретных данных не полностью заполненной таблицы в функцию

ПЕРЕСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИЗ ОДНОГО ВИДА В ДРУГОЙ

При химических расчетах, в том числе и в среде Mathcad, нередко приходится выражать концентрацию растворенного вещества в различных видах. Пример: известна молярность растворенного вещества, необходимо рассчитать его моляльность; и наоборот. Задача вроде бы несложная — достаточно найти в химическом справочнике соответствующую формулу и посчитать по ней. Но, как ни странно, тут могут возникнуть проблемы, связанные с тем, что расчеты ведутся не вручную и не на компьютере в среде электронных таблиц или языков программирования, а в среде Mathcad с учетом единиц физических величин.

В справочной литературе публикуются формулы, которые условно можно называть *псевдоэмпирическими*. Эти формулы физические по своей сути, но эмпирические по способу компьютерного счета по ним. Простейший пример *физической* формулы — это второй закон Ньютона: $f = a \cdot m$.

В среде Mathcad значения переменных a (ускорение) и m (масса) могут быть введены в любых единицах измерения. Ответ (значение переменной f — сила) может также быть выведен с любыми единицами силы. Простейший пример *эмпирической* формулы — это формула грубой оценки роста взрослого человека по его весу (массе): $\text{рост} = \text{масса} + 100$. Здесь масса должна вводиться в килограммах, а ответ будет в сантиметрах. Если эту формулу использовать в среде Mathcad, то ее нужно будет преобразовать к виду: $\text{рост} = (\text{масса} / \text{кг} + 100) \cdot \text{см}$. После этого в среде Mathcad значение переменной «масса» может быть введено в любых единицах массы, а ответ (значение переменной «рост») может также быть выведен с любыми единицами длины.

А вот пример простейшей псевдоэмпирической формулы из области теплоэнергетики. Если известен КПД (η) электростанции, то удельный расход условного топлива (b) можно подсчитать по такой простой формуле: $b = 123/\eta$: на электростанции с КПД 34% сжигается 362 (123/0,34) граммов условного топлива на выработку одного киловатт-часа электроэнергии. Эта формула приводится в многочисленной литературе. Ее также несложно «выудить» из Интернета. Но

$\eta := 34\%$	$b := \frac{123}{\eta} = 361.765$	Правильное значение, но без единиц измерения
$Q_{\text{ут}} := 7000$	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$ Теплотворная способность условного топлива	$\frac{1}{Q_{\text{ут}}} = 122.835 \frac{\text{gm}}{\text{kW} \cdot \text{hr}}$
$b := \frac{1}{Q_{\text{ут}} \cdot \eta} = 361.28$	$\frac{\text{gm}}{\text{kW} \cdot \text{hr}}$	Правильный ответ с единицами

Рис. 5.1

Работа с псевдоэмпирической формулой

эта формула, реализованная в среде Mathcad, будет выдавать неполный ответ — ответ, лишенный единиц измерения (см. первую строку расчета, показанного на рис. 5.1). В чем тут дело? А дело тут в том, что эту формулу когда-то давно адаптировали для ручного счета и для счета по программам без единиц измерения — для языков программирования и электронных таблиц. Но если вспомнить, что такое условное топливо и какова его теплотворная способность ($Q_{\text{ут}} = 7000$ ккал/кг), то можно восстановить исходную формулу $b = 1 / (Q_{\text{ут}} \cdot \eta)$ и без проблем использовать ее в среде Mathcad — см. рис. 5.1. Ответ при этом не только будет с единицами измерения, но и окажется более точным.

На рисунке 5.1 отмечено также, откуда взялся коэффициент 123 в упрощенной (обезразмеренной, псевдоэмпирической) формуле для расчета удельного расхода условного топлива. Если вычислить обратную величину от теплотворной способности условного топлива $Q_{\text{ут}}$ и вывести ответ в нужных единицах измерения (грамм на киловатт-час), переведя килограммы в граммы, а калории — в Ватты (умноженные на час), то и получится примерно 123.

Случай, отображенный на рис. 5.1, довольно тривиальный. Отсутствие единиц измерения в ответе, показанном в первой строке на рис. 5.1, указывает на ненормальность (псевдоэмпиричность) этой формулы.

А вот в следующем расчетном случае, непосредственно связанным с тематикой данной книги, такая псевдоэмпиричность не столь очевидна. Более того, формула пересчета видов концентрации, взятая из справочника и вставленная в среду Mathcad, выдаст ответ с правильными единицами измерений и, что самое неприятное, с правдоподобным ответом. Поясним эту мысль конкретным примером.

Пример 5.1, в котором по известному значению молярности водного раствора NaCl (отношение количества растворенного вещества NaCl к объему раствора) требуется найти его моляльность (отношение количества растворенного вещества к массе растворителя).

Формулу для пересчета несложно найти в многочисленных справочниках по аналитической химии и в Интернете — см., например, рис. 5.2.

Из таблицы, показанной на рис. 5.2, можно скопировать формулу для расчета моляльности (переменная L) по известной молярности (переменная M). Для этого нужно дополнительно ввести в расчет значения молярной массы NaCl

	0 < K < 100 % процент по массе	T титр	L моляльность	M молярность
M =	$\frac{10 * q * K}{wp}$	$\frac{1000 * T}{wp}$	$\frac{1000 * q * L}{1000 + wp * L}$	$\frac{1000 * yp}{v}$
L =	$\frac{1000 * K}{wp * (100 - K)}$	$\frac{1000 * T}{wp * (q - T)}$	$\frac{1000 * yp}{mb}$	$\frac{1000 * M}{1000 * q - wp * M}$
T =	$\frac{q * K}{100}$	$\frac{mp}{v}$	$\frac{q * wp * L}{1000 + wp * L}$	$\frac{wp * M}{1000}$
K =	$\frac{mp * 100 \%}{mb + mp}$	$\frac{100 * T}{q}$	$\frac{100 * wp * L}{1000 + wp * L}$	$\frac{wp * M}{10 * q}$

wp – молярная масса растворенного вещества (г/моль)

mb – масса растворителя (г)

mp – масса растворенного вещества (г)

yp – количество растворенного вещества (моль) v – объем раствора (см³)

q – плотность раствора (г/см³)

Рис. 5.2

Формулы пересчета видов концентрации

$$M := 2 \frac{\text{mol}}{L} \quad q := 1.076 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3} \quad wp := 58.44 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \quad \text{Исходные данные}$$

$$L := \frac{1000 \cdot M}{1000 \cdot q - wp \cdot M} = 1.859 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad \text{Похожий, но неверный ответ}$$

$$L := \frac{1000 \frac{\text{mol} \cdot L^{-1}}{\text{gm} \cdot \text{cm}^{-3}} - \frac{M}{\text{gm} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{M}{\text{mol} \cdot L^{-1}}}{1000 \frac{q}{\text{gm} \cdot \text{cm}^{-3}} - \frac{wp}{\text{gm} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{M}{\text{mol} \cdot L^{-1}}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 2.085 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad \text{Эмпирическая формула}$$

$$L := \frac{M}{q - wp \cdot M} = 2.085 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad \text{Правильный ответ - физическая формула}$$

Рис. 5.3

Работа с псевдоэмпирической формулой пересчета видов концентрации

(переменная wp^1) и плотности раствора (переменная q^2). Но если мы это сделаем бездумно, то получим... неверный и, повторяем, довольно правдоподобный ответ — см. вторую строку расчета, показанного на рис. 5.3. А это самое неприятное: неправдоподобный по значению ответ или ответ с неверными единицами измерения (см. пример выше с расчетом удельного расхода топлива) можно сразу

¹ Эту величину можно уточнить на авторском расчетном сайте по адресу <http://tw.t.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Chem/MW.xmcd>.

² См. авторский сайт с адресом <http://tw.t.mpei.ac.ru/TTHB/1/Water-chem/C-NaCl.html>, где плотность раствора определяется интерполяцией табличных данных, взятых из тех же химических справочников. Получаются эмпирические формулы, о которых мы упоминали выше.

зафиксировать и остановить дальнейшие расчеты. Правдоподобный же ответ может привести к фатальной незамеченной ошибке во всем расчете.

Дело в том, что формулы, приведенные в таблице на рис. 5.2, — это все те же псевдоэмпирические формулы, приспособленные для ручного расчета с конкретными небазовыми единицами плотности раствора (г/см^3 , а не кг/м^3 , например), молярной массы (г/моль , а не кг/моль), массы (грамм, а не килограмм), объема (см^3 , а не м^3) и т. д. Эти формулы пересчета уже трудно назвать упрощенными, как в случае с формулой для удельного расхода топлива.

Формулы пересчета видов концентрации, показанные на рис. 5.2, не упрощенные, а усложненные, так как в них введены коэффициенты пересчета 1000 и 100. Формулу для определения моляльности по молярности можно, конечно, ввести в Mathcad-расчет по правилам работы с эмпирическими формулами (см. выше пример с ростом и массой человека), добавив в формулу нужные единицы измерения (см. третью строку на рис. 5.3), и получить правильный ответ. Но лучше тут вернуться к исходной физической формуле, убрав пересчетный коэффициент 1000 (см. последнюю строку на рис. 5.3). Но еще лучше поступить по-другому.

Многие опытные химики, когда им нужно пересчитать концентрацию из одного вида в другой, стараются не использовать готовые формулы из справочников — такие, например, какие приведены в таблице на рис. 5.2. Они пытаются при решении подобных задач составить пропорции и получить ответ уже по ним.

Можно также составить и решить алгебраическое уравнение, связывающее, например, количество или массу растворенного вещества при разных видах выражения концентрации.

В среде Mathcad, повторяем, есть средства символьной математики, позволяющие оперировать не численными значениями переменных, а самими символами переменных. На рисунке 5.4 показано, как в среде Mathcad можно выводить формулы для пересчета видов концентрации растворов, решая алгебраические уравнения.

На рисунке 5.5 показано, как может быть решена наша задача о пересчете моляльности по молярности с исходной, а не адаптированной формулой, базирующейся на физическом законе сохранения количества вещества, расписанного в выкладках, отображенных на рис. 5.4.

На рисунке 5.5 показано составление и символьное решение уравнения материального баланса: количество растворенного вещества — это, с одной стороны (левая часть уравнения), произведение молярности раствора на его объем ($M \cdot v$), а с другой стороны (правая часть уравнения) — произведение моляльности на массу растворителя. Масса же растворителя — это масса раствора (произведение объема на плотность $v \cdot q$) за вычетом массы растворенного вещества (произведение молярности на объем и на молярную массу растворенного вещества: $M \cdot v \cdot w_p$). Ключевое слово **clear** глушит (чистит) переменные от их численных значений при символьных (**sym**) преобразованиях. Без этого ключевого слова мы бы получили не формулу $M / (q - M \cdot w_p)$, а численное значение, высчитанное по этой формуле. А так у нас сначала оператор « \rightarrow » выдает формулу, а потом оператор « $=$ » — численное значение, подсчитанное по формуле при подстановке в нее численных значений переменных M (молярность раствора), q (плотность раствора) и w_p (молярная масса растворенного вещества).

Расчет моляльности по молярности (from molarity to molality)

$$L := M \cdot v = L \cdot \left| \begin{array}{c|c} \text{"Масса растворителя"} & \\ \hline \text{"Масса раствора"} & - \\ v \cdot q & \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c|c} \text{"Масса растворенного вещества"} & \\ \hline M \cdot v \cdot wp & \end{array} \right| \xrightarrow{\text{solve, L}} \frac{M}{q - M \cdot wp}$$

Расчет молярности по моляльности (from molality to molarity)

$$M := M \cdot v = L \cdot \left| \begin{array}{c|c} \text{"Solvent mass"} & \\ \hline \text{"Solution mass"} & - \\ v \cdot q & \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c|c} \text{"Solute mass"} & \\ \hline M \cdot v \cdot wp & \end{array} \right| \xrightarrow{\text{solve, M}} \frac{L \cdot q}{L \cdot wp + 1}$$

Расчет моляльности по титру (from titre to molality)

$$L := \frac{T \cdot v}{wp} = L \cdot \left| \begin{array}{c|c} \text{"Solvent mass"} & \\ \hline \text{"Solution mass"} & - \\ v \cdot q & \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c|c} \text{"Solute mass"} & \\ \hline T \cdot v & \end{array} \right| \xrightarrow{\text{solve, L}} \frac{T}{wp \cdot (q - T)}$$

Расчет титра по моляльности (from molality to titre)

$$T := \frac{T \cdot v}{wp} = L \cdot \left| \begin{array}{c|c} \text{"Solvent mass"} & \\ \hline \text{"Solution mass"} & - \\ v \cdot q & \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c|c} \text{"Solute mass"} & \\ \hline T \cdot v & \end{array} \right| \xrightarrow{\text{solve, T}} \frac{L \cdot q \cdot wp}{L \cdot wp + 1}$$

Рис. 5.4

Генерация формул пересчета видов концентрации

Расчет моляльности водного раствора NaCl по его молярности

$M := 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
 $q := 1.076 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}$
 $wp := 58.44 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$
Исходные данные

=

$\text{clear}_{\text{sym}}(M, q, wp)$

$L := M \cdot v = L \cdot (v \cdot q - M \cdot v \cdot wp) \xrightarrow{\text{solve, L}} \frac{M}{q - M \cdot wp} = 2.085 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$
Ответ

Рис. 5.5

Расчет моляльности по «возрожденной» формуле

← → <http://twf.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Chem/CRC.xmcd>

Пересчет значений концентраций водных растворов

Исходная величина	Исходное значение	Требуемая величина
<input type="radio"/> Т - Титр, г/мл <input type="radio"/> ω - Массовая доля, % <input checked="" type="radio"/> М - Молярность, моль/л <input type="radio"/> m - Моляльность, моль/кг	2	<input type="radio"/> Т - Титр, г/мл <input type="radio"/> ω - Массовая доля, % <input type="radio"/> М - Молярность, моль/л <input checked="" type="radio"/> m - Моляльность, моль/кг

Дополнительные данные, если они фигурируют в формуле (если нет - прочерк)

Плотность раствора	Молярная масса растворенного вещества
ρ := <input type="text" value="1.076"/> г/см ³	ММ := <input type="text" value="58.44"/> г/моль
<input type="button" value="Recalculate"/>	

Формула для расчета:
$$m = \frac{M}{\rho - M \cdot MM} = 2.085$$

Рис. 5.6
Сайт для пересчета видов концентрации

На рисунке 5.6 показан авторский сайт в Интернете для пересчета видов концентраций с показом использованной формулы. В ней, правда, используются другие символы (идентификаторы) для обозначения моляльности (теперь это переменная m), плотности раствора (ρ) и молярной массы растворенного вещества (ММ).

Псевдоэмпирических формул, подобных тем, что показаны на рисунках выше, в справочной литературе, в частности по химии, огромное количество, и это приводит к сбоям и ошибкам при необдуманном их использовании в среде Mathcad. Старая услуга по упрощению формул в настоящее время превратилась в «медвежью». Компьютеры сначала автоматизировали счет, а потом стали автоматически пересчитывать единицы измерения и вести контроль за размерностями. Справочники, нацеленные в основном на «безразмерный» счет, отстают от процесса компьютеризации от реальных инженерных задач.

Примечание. В таблице на рис. 5.2 переменная K расшифрована как «процент по массе». Но не уточняется, по какой массе — по массе всего раствора или по массе только растворителя. Из формул, где фигурирует эта переменная, можно понять, что имеется в виду масса именно раствора, а не растворителя. Но в других случаях такое уточнение сделать невозможно и это может приводить к ошибкам в пересчетах видов выражения концентрации. Так, например, в популярном справочнике Ю. Ю. Лурье по аналитической химии табличные значения растворимости некоторых соединений в воде в зависимости от температуры даются с «псевдоединицей» % (процент). Обычно тут имеется в виду отношение массы растворенного вещества к массе раствора, но на самом деле там фигурирует отношение массы растворенного вещества к массе растворителя, вернее г/100 г воды. При низких значениях концентраций эти величины практически совпадают, но в

Растворимость неорганических и некоторых органических соединений в воде

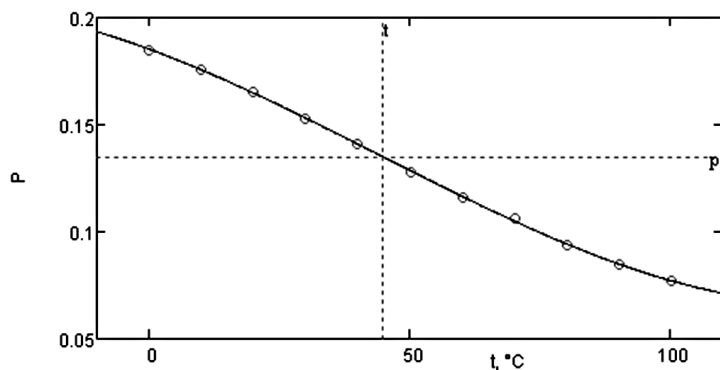
Ca(OH)₂

t, °C :=

Степень полинома, описывающего зависимость

Recalculate

"t, °C =" 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
 "P, г/100 г =" 0.185 0.176 0.165 0.153 0.141 0.128 0.116 0.106 0.094 0.085 0.077



$$P(t) = \sum_{i=0}^n (k_i \cdot t^i) \quad k = (0.1853 \quad -8.96309 \times 10^{-4} \quad -7.66317 \times 10^{-6} \quad 5.80808 \times 10^{-8})$$

P - число граммов безводного вещества, которое растворяется в 100 г воды при t °C

P = 0.135 · г/100 г Проверьте температурный диапазон! Не вышли ли Вы из него?

Весовой процент $\frac{100 \cdot P}{100 + P} = 0.135 \%$

Рис. 5.7

Авторский сайт по расчету растворимости гидроокиси кальция (гашеной извести)

«крепких» растворах они могут сильно различаться, что опять же может приводить к ошибкам в пересчетах. Поэтому авторы, создавая сетевой Mathcad-расчет, записали в ответе обе массовые доли и формулу, по которой ведется данный пересчет — см. рис. 5.7.

В расчете, показанном на рисунке 5.7, ведется аппроксимация табличных данных полиномом n-й степени. Для Ca(OH)₂ (а в справочнике Ю. Ю. Лурье подобных веществ 273) достаточным оказался кубический полином, коэффициенты которого также показаны на рис. 5.7. По ним можно сформировать свою формулу не только для Mathcad, но и для других программных сред: для языков программирования, для электронных таблиц.

Внизу рисунка 5.7 показана формула для пересчета вышеотмеченных массовых долей в виде... псевдоэмпирической формулы (см. начало главы). Она приведена для тех, кто захочет сделать ручные пересчеты. Если же эту формулу вводить в Mathcad, то ее нужно упростить до следующего вида: $P / (1 + P)$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

К ГЛАВЕ ПЕРВОЙ

Задача 1

Температурные зависимости констант диссоциации слабых кислот могут быть рассчитаны по данным [13] по уравнениям вида:

$$\text{p}K_a(T) = -\log(K_a(T)) = \frac{A_1}{T} - A_2 + A_3 \cdot T$$

или

$$\log(K_a(T)) = -\frac{A_1}{T} + A_2 - A_3 \cdot T,$$

где значения коэффициентов A_1 , A_2 и A_3 определены по экспериментальным данным (табл. 1.1.):

Таблица 1.1

№ п/п	Электролит	A_1	A_2	A_3
1	Йодоуксусная кислота	716,13	2,6357	0,011429
2	Уксусная кислота	1170,48	3,1649	0,013399
3	Бензойная кислота	1590,2	6,394	0,01765
4	Бромуксусная кислота	935,55	4,2803	0,013515
5	Фторуксусная кислота	877,2	4,2999	0,013223
6	Муравьиная кислота	1342,85	5,2743	0,015168
7	Янтарная кислота	1206,25	3,3266	0,011697

1. Запишите уравнения диссоциации слабого электролита (табл. 1.1).
2. Рассчитайте:
 - а) константу диссоциации при 298 К;
 - б) рН водного раствора электролита при 298 К, если известны их концентрации (табл. 1.2);
 - в) концентрацию OH^- ионов водного раствора электролита при 298 К.
3. Определите концентрацию ионов — продуктов диссоциации в зависимости от разведения электролита;
4. Исследуйте температурную зависимость константы диссоциации и определите тепловой эффект и энтропию диссоциации.
5. Исследуйте рН водного раствора электролита в зависимости от температуры при заданной концентрации.
6. Определите, как изменится рН водного раствора электролита при 298 К при добавлении соли. Соль и ее концентрацию выберите самостоятельно.

Т а б л и ц а 1.2

Вариант №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Электролит	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
$C \cdot 10^3$, моль/л	2	4	5	2	3	4	5	2	3	5
Вариант №	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Электролит	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
$C \cdot 10^3$, моль/л	2,7	0,4	7,34	2,55	3,33	4,44	5,55	2,2	3,7	5,75

Задача 2

1. Запишите уравнения диссоциации слабого электролита по всем возможным ступеням.
 2. Рассчитайте:
 - а) молярную концентрацию электролита в растворе (C) по известному значению рН (табл.1.3), учитывая первую ступень диссоциации;
 - б) концентрации ионов — продуктов диссоциации слабого электролита в растворе по всем возможным ступеням.
- Значения констант диссоциации можно посмотреть в [7 и 32].

Т а б л и ц а 1.3

Вариант	Электролит	рН	C , моль/л
1	Угольная кислота H_2CO_3	4,2	0,05
2	Сероводородная кислота H_2S	3,4	0,03
3	Сернистая кислота H_2SO_3	4,3	0,1

Вариант	Электролит	pH	C, моль/л
4	Селеноводородная кислота H_2Se	5,5	0,02
5	Теллуридоводородная кислота H_2Te	4,0	0,1
6	Борная кислота H_3BO_3	9,4	0,05
7	Германиевая кислота H_2GeO_3	5,0	0,4
8	Лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	4,2	0,2
9	Щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	4,5	0,1
10	Янтарная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	5,1	0,06
11	Селеноводородная кислота H_2Se	5,3	0,2
12	Сернистая кислота H_2SO_3	4,8	0,04
13	Теллуридоводородная кислота H_2Te	5,6	0,02
14	Борная кислота H_3BO_3	4,4	0,1
15	Лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	5,0	0,05

К ГЛАВЕ ВТОРОЙ

Задача 1

Для раствора соли (таблица 2.1):

1. Запишите:

- уравнения процесса гидролиза по всем ступеням;
- выражения констант равновесия для каждой ступени гидролиза.

2. Вычислите.

В вариантах 1–15: pH раствора (с учетом первой ступени гидролиза), если известно, что в 200 мл воды содержится m г соли;

В вариантах 16–30: молярную концентрацию (C) соли в водном растворе (с учетом первой ступени гидролиза), если известно значение pH раствора.

3. Рассчитайте концентрации ионов — продуктов гидролиза в растворе по всем возможным ступеням.

Значения констант диссоциации можно посмотреть в [7, 32].

4. Объясните, как и почему будет изменяться pH раствора соли при увеличении концентрации:

- OH^- ионов;
- H^+ ионов.

5. Исследуйте температурную зависимость константы гидролиза и определите тепловой эффект реакции.

6. Исследуйте pH водного раствора электролита в зависимости от температуры при заданной концентрации.

Таблица 2.1

№ п/п	Электролит (соль)	m , г	№ п/п	Электролит (соль)	pH
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,171	16	Na_2SeO_3	8,5
2	NiSO_4	0,31	17	Na_3BO_3	9,0
3	Na_2S	0,195	18	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	5,2
4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,94	19	K_2Se	8,2
5	CH_3COONa	0,82	20	FeCl_3	4,0
6	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,662	21	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	4,5
7	KCN	0,78	22	FeCl_2	5,0
8	FeCl_2	0,254	23	Na_2CO_3	8,2
9	NH_4Cl	0,214	24	ZnCl_2	4,8
10	ZnSO_4	0,425	25	Na_2S	8,3
11	KNO_2	0,85	26	Li_2SO_3	8,0
12	NaHS	0,112	27	CrCl_3	3,8
13	NH_4Br	0,49	28	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5,1
14	CuSO_4	0,80	29	KNO_2	8,4
15	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,61	30	CdCl_2	3,6

К ГЛАВЕ ТРЕТЬЕЙ

Задача 1

1. Запишите уравнение гетерогенного равновесия между осадком малорастворимого электролита (таблица 3.1) и ее ионами в насыщенном растворе.

2. Рассчитайте равновесные молярные концентрации катионов и анионов малорастворимой соли в насыщенном растворе при 25°C (без учета гидролиза соли).

Значения произведений растворимости можно посмотреть в [7].

3. Вычислите растворимость соли (моль/л) при 25°C:

а) в воде;

б) в водном растворе хорошо растворимой соли, не имеющей общих ионов с малорастворимым электролитом. Растворимую соль и ее концентрацию выберите сами;

в) в водном растворе хорошо растворимой соли, имеющей общие ионы с малорастворимым электролитом. Хорошо растворимую соль и ее концентрацию выберите сами.

4. Рассчитайте, какой объем (л) воды потребуется для растворения 0,0158 г малорастворимого электролита соли при 25°C (объем воды примите равным объему раствора).

5. Исследуйте температурную зависимость произведения растворимости ПП малорастворимого электролита. Объясните, как и почему будет изменяться растворимость соли при повышении температуры.

6. Рассчитайте равновесные концентрации частиц, образующихся при растворении малорастворимого электролита в воде и растворимость соли с учетом гидролиза катионов или (и) анионов соли.

Таблица 3.1

№ п/п	1	2	3	4	5	6
Соль	PbCl_2	Ag_2S	Ag_2SO_4	As_2S_3	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ag}_2(\text{CO})_3$
№ п/п	7	8	9	10	11	12
Соль	PbI_2	Ag_2SO_3	HgS	In_2S_3	PbBr_2	FeF_3
№ п/п	13	14	15	16	17	18
Соль	BaF_2	ScF_2	Ag_2CO_3	CoS	Li_3PO_4	NiS
№ п/п	25	26	27	28	29	30
Соль	AgNO_2	BiI_3	PbSO_4	Ag_2CO_3	Li_3PO_4	As_2S_3

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ В ВОДЕ ПОСЛЕ ИЗВЕСТКОВАНИЯ И ДОБАВЛЕНИЯ КОАГУЛЯНТА

Одним из важных процессов подготовки воды для ее использования в энергетических установках является процесс предочистки, включающий известкование, нередко совмещаемое с процессом коагуляции воды. Этот процесс позволяет снизить щелочность и жесткость воды перед ее окончательной обработкой (обессоливанием) на ионообменных фильтрах или установках обратного осмоса.

Термин «коагуляция воды», прижившийся в химических цехах тепловых электростанций, не совсем корректный. Правильнее говорить о коагуляции присутствующих в воде коллоидных частиц.

Еще одна неточность, встречающаяся в статьях и книгах, — «концентрация раствора». Более точный термин — «концентрация растворенного вещества». Причем единица мкг/кг , которой часто оперируют химики-энергетики, относится не к концентрации, а к массовой доле. Пример: концентрация железа в питательной воде котла равна 10 мкг/кг . Концентрация — это что-то, деленное на объем, а не на массу.

Еще одна терминологическая путаница, смущающая многих химиков-энергетиков: требования стандартов предписывают в знаменателе единиц концентрации использовать дециметры в кубе, а не более привычные литры или миллилитры. Дело в том, что литры и миллилитры — это единицы вместимости, а не объема. А при определении концентрации речь должна идти именно об объеме, а не о вместимости. Но химики-энергетики в повседневной работе используют тут литры, оставляя дециметры кубические только для официальных документов. Такая же раздвоенность наблюдается и при работе с жесткостью воды: ее измеряют в мг-экв/л , хотя стандарты предписывают тут работать с единицей ммоль/дм^3 [36, 37].

Задача по расчету известкования и коагуляции природной воды сводится к решению системы нелинейных алгебраических уравнений, описывающих следующие физико-химические равновесия и закономерности в известкованной и коагулированной воде:

- 1) уравнение (условие) электронейтральности;
- 2) материальный баланс отдельных ионов в растворе и в твердой фазе — в известковом молоке и в осадке;
- 3) ионное произведение воды K_w ;
- 4) уголекислотное равновесие, характеризуемое константой K_1 (уголекислый газ \leftrightarrow гидрокарбонаты);
- 5) уголекислотное равновесие, характеризуемое константой K_2 (гидрокарбонаты \leftrightarrow карбонаты);
- 6) растворимость в воде CaCO_3 , характеризуемая константой PRCaCO_3 ;
- 7) растворимость в воде Mg(OH)_2 , характеризуемая константой PRMg(OH)_2 .

В этих уравнениях присутствуют как концентрации ионов (1 и 2), так и их активности (3–7), что усложняет расчет, заставляет вводить в него величину коэффициента активности, который связывает концентрацию с активностью и зависит от ионной силы раствора, температуры и заряда иона.

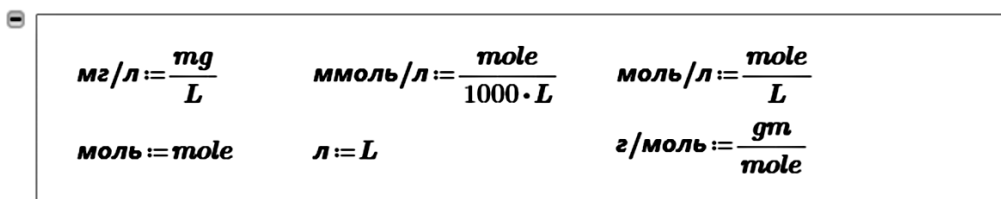
Усложняющим фактором, требующим особого внимания при решении этой задачи, является большой диапазон изменения искоемых величин, которые могут меняться в диапазоне нескольких порядков. Все это требует контроля при реализации алгоритма поиска решения, т. к. часто при решении можно выйти в зону с отрицательными концентрациями. Естественно, такой ответ не имеет физического смысла.

В связи с этим такую систему уравнений решить встроенными средствами Mathcad — блоком **Given-Find** — практически невозможно. Тут приходится прибегать к методу последовательных приближений к решению, что мы и опишем ниже.

На рисунке П1 показано начало расчета в среде Mathcad Prime равновесных концентраций ионов в воде после известкования и коагуляции.

В открытой области (прямоугольник с минусом в левом верхнем углу) на рис. П1 вводятся пользовательские единицы, которые будут использованы в расчете. Деление расчета на области — очень удобный прием: области можно сворачивать (закрывать, щелкнув мышкой по минусу) и не показывать на экране дисплея. Далее (рис. П2) в новой области в расчет вводятся важные пользовательские функции, задающие значения пяти физико-химических констант, описанных выше в пп. 3–7. Константами их называют потому, что их значения не зависят от

Расчет равновесных концентраций ионов в воде после известкования и коагуляции



The image shows a Mathcad Prime worksheet with a collapsed block (indicated by a minus sign in the top left corner) containing unit definitions. The definitions are arranged in two rows and three columns:

$\text{mg/l} := \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$\text{ммоль/л} := \frac{\text{mole}}{1000 \cdot \text{L}}$	$\text{моль/л} := \frac{\text{mole}}{\text{L}}$
$\text{моль} := \text{mole}$	$\text{л} := \text{L}$	$\text{г/моль} := \frac{\text{gm}}{\text{mole}}$

Рис. П1

Ввод в расчет пользовательских единиц измерения

значений концентраций (активности — см. ниже) молекул и ионов. Но эти константы зависят от температуры. Обычно в справочниках эти значения приводятся безразмерными. Для ручных расчетов или расчетов, проводимых в «безразмерных» электронных таблицах и языках программирования, это было приемлемо. У нас же при инженерных расчетах в среде Mathcad эти функции должны возвращать размерные величины, что и показано на рис. П2: функции дополнены соответствующими единицами. Если константы оставить безразмерными, то пришлось бы делать размерными коэффициенты активности (альтернативный способ решения поставленной задачи).

Кроме функций, определяющих константы равновесия, на рис. П2 введена в расчет безразмерная пользовательская функция с греческим именем γ , возвращающая значение коэффициента активности ионов в зависимости от температуры (T), ионной силы раствора (I) и значения заряда иона (z : 1 или 2 — см. примеры вызова этой функции в конце рис. П2).

Читатель может еще раз отметить, что в различных химических справочниках значения констант K_w , K_1 и K_2 , а также произведений растворимости даются, как правило, безразмерными. В нашем же расчете они размерные. Это связано с тем, что при ручных расчетах мы нередко не принимаем во внимание несоответствие размерностей. Простейший пример — мы часто делаем равными килограмм и литр или грамм и миллилитр воды, хотя это разные физические величины.

Ионное произведение воды

$$K_w(T) := 10^{\frac{-4780.13}{T \cdot K^{-1}} - 0.019559 \cdot (T \cdot K^{-1}) + 7.8560} \cdot (\text{моль/л})^2$$

Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени

$$K_1(T) := 10^{\frac{-2513.98}{T \cdot K^{-1}} - 0.023122 \cdot (T \cdot K^{-1}) + 8.9632} \cdot \text{моль/л}$$

Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени

$$K_2(T) := 10^{\frac{-3287.20}{T \cdot K^{-1}} - 0.028377 \cdot (T \cdot K^{-1}) + 9.1324} \cdot \text{моль/л}$$

Произведение растворимости карбоната кальция

$$PP_{CaCO_3}(T) := 0.4365 \cdot 10^{-8} \cdot e^{1478.305 \cdot \left(\frac{1}{T \cdot K^{-1}} - 0.003356\right) - 53.765 \cdot \left(\frac{298.15}{T \cdot K^{-1}} - 1 - \ln\left(\frac{298.15}{T \cdot K^{-1}}\right)\right)} \cdot (\text{моль/л})^2$$

Произведение растворимости гидроокиси магния

$$PP_{MgOH_2}(T) := 0.1995 \cdot 10^{-10} \cdot e^{1476.305 \cdot \left(\frac{1}{T \cdot K^{-1}} - 0.003356\right) - 57.854 \cdot \left(\frac{298.15}{T \cdot K^{-1}} - 1 - \ln\left(\frac{298.15}{T \cdot K^{-1}}\right)\right)} \cdot (\text{моль/л})^3$$

Коэффициент активности ионов как функция температуры, ионной силы раствора и заряда иона z

$$\gamma(T, I, z) := \left\| \begin{array}{l} I \leftarrow I \cdot \text{моль}^{-1} \cdot L \\ \left(10^{\left(-0.00129 \cdot \frac{T}{K} + 0.4794 \right) \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.4 \cdot \sqrt{I}}} \right) \end{array} \right\| \quad \begin{array}{l} \gamma(t, 1 \text{ ммоль/л}, 1) = 0.941 \\ \gamma(t, 1 \text{ ммоль/л}, 2) = 0.783 \end{array}$$

Рис. П2

Ввод в расчет пользовательских функций

Состав исходной воды

$$\begin{aligned}
 [Na+]_{ucx} &:= 11 \text{ мг/л} & [Ca^{++}]_{ucx} &:= 48 \text{ мг/л} & [Mg^{++}]_{ucx} &:= 15 \text{ мг/л} \\
 [Cl-]_{ucx} &:= 21 \text{ мг/л} & [SO_4^{--}]_{ucx} &:= 43 \text{ мг/л} & [HCO_3-]_{ucx} &:= 161 \text{ мг/л} \\
 [CO_2]_{ucx} &:= 12 \text{ мг/л}
 \end{aligned}$$

Условия известкования и коагуляции воды

$$t := 35 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad D_{коаг} := 0.5 \text{ ммоль/л} \quad pH_{изв} := 10.2$$

Рис. ПЗ

Ввод в расчет исходный данных

Далее (рис. ПЗ) в расчет вводятся состав исходной воды и условия проведения коагуляции и известкования: температура воды, доза коагулянта и значение рН. По идее, нужно задавать не значение рН, а дозу извести, так как именно она определяет значение рН, а не наоборот. Но для упрощения расчета в качестве исходных данных вводится не доза извести, а именно значение рН. Но на нижеприведенных графиках все станет на свои места и по оси X будет откладываться значение дозы извести, а не значение рН.

В расчете (рис. ПЗ) используются так называемые «химические» переменные, заключенные в квадратные скобки. Наряду с индексами переменных, это очень облегчает чтение расчета. Мы этот нюанс обсуждали в главе 4. В расчетах Приложения мы несколько упростим написание «химических переменных» — не будем, например, плюсы и минусы, отмечающие заряды ионов, делать верхними индексами.

На рисунке П4 зафиксирован пересчет массовой концентрации ионов в молярность с использованием значений молярных масс. Обычно тут ведут перевод не в молярность, а в «нормальность» — в молярную концентрацию эквивалентов с внесистемной единицей мг-экв/л (точнее, мг-экв/дм³), учитывающей и заряд ионов. Однако мы будем работать с молярностью и умножать эту величину на двойку, когда дело коснется двухзарядных ионов, — см. пример на рис. П5, где ведется проверка электронейтральности введенных данных по составу исходной воды. Работу с ммоль/л, а не с мг-экв/л требуют и современные стандарты,

$$\begin{aligned}
 [Na+]_{ucx} &:= \frac{[Na+]_{ucx}}{23 \text{ г/моль}} = 0.478 \text{ ммоль/л} & [Ca^{++}]_{ucx} &:= \frac{[Ca^{++}]_{ucx}}{40 \text{ г/моль}} = 1.2 \text{ ммоль/л} \\
 [Mg^{++}]_{ucx} &:= \frac{[Mg^{++}]_{ucx}}{24 \text{ г/моль}} = 0.625 \text{ ммоль/л} & [Cl-]_{ucx} &:= \frac{[Cl-]_{ucx}}{35.5 \text{ г/моль}} = 0.592 \text{ ммоль/л} \\
 [SO_4^{--}]_{ucx} &:= \frac{[SO_4^{--}]_{ucx}}{96 \text{ г/моль}} = 0.448 \text{ ммоль/л} & [HCO_3-]_{ucx} &:= \frac{[HCO_3-]_{ucx}}{61 \text{ г/моль}} = 2.639 \text{ ммоль/л}
 \end{aligned}$$

Рис. П4

Пересчет вида концентрации состава исходной воды

Коррекция концентраций ионных примесей на основе уравнения электронейтральности

$$[Na+]_{ucx} := \text{if}(\Sigma_{кат} > \Sigma_{ан}, [Na+]_{ucx}, [Na+]_{ucx} + \Sigma_{ан} - \Sigma_{кат}) = 0.478 \text{ ммоль/л}$$

$$[Cl-]_{ucx} := \text{if}(\Sigma_{кат} < \Sigma_{ан}, [Cl-]_{ucx}, [Cl-]_{ucx} + \Sigma_{кат} - \Sigma_{ан}) = 0.593 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma_{кат} := [Na+]_{ucx} + 2 \cdot [Ca++]_{ucx} + 2 \cdot [Mg++]_{ucx} = 4.128 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma_{ан} := [Cl-]_{ucx} + 2 \cdot [SO_4--]_{ucx} + [HCO_3-]_{ucx} = 4.128 \text{ ммоль/л}$$

Рис. П5

Проверка «электронейтральности» состава исходной воды

предписывающие количество вещества измерять только молями, а не устаревшими эквивалентами.

После перевода массовых концентраций в молярные можно провести проверку электронейтральности данных по составу исходной воды — см. рис. П5. И, соответственно, провести коррекцию состава — см. рис. П6.

Еще одной задачей, которую нужно решить перед разработкой алгоритма расчета равновесных концентраций ионов в известково-коагулированной воде, является создание функциональной зависимости для расчета концентрации карбонат-ионов (CO_3^{2-}) в обработанной воде. Для этого можно использовать символьную математику пакета Mathcad, которая будет задействована для преобразований уравнения электронейтральности, как это показано на рис. П7. Мы подобное преобразование уже проводили в главе 4. Вместо значений концентрации Ca^{2+} и HCO_3^- в уравнение электронейтральности подставляются общеизвестные выражения для произведения растворимости $CaCO_3$, который выпадает в осадок, и для константы диссоциации угольной кислоты по второй ступени. Далее к полученной формуле применяется команда **coeffs** символьной математики пакета Mathcad, которая возвращает коэффициенты перед степенными показателями в первом столбце и соответствующие значения степеней полинома во втором столбце. Полученное уравнение в общем виде решается с помощью оператора **solve**, который возвращает два ответа, первый из которых

Коррекция концентраций ионных примесей на основе уравнения электронейтральности

$$[Na+]_{ucx} := \text{if}(\Sigma_{кат} > \Sigma_{ан}, [Na+]_{ucx}, [Na+]_{ucx} + \Sigma_{ан} - \Sigma_{кат}) = 0.478 \text{ ммоль/л}$$

$$[Cl-]_{ucx} := \text{if}(\Sigma_{кат} < \Sigma_{ан}, [Cl-]_{ucx}, [Cl-]_{ucx} + \Sigma_{кат} - \Sigma_{ан}) = 0.593 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma_{кат} := [Na+]_{ucx} + 2 \cdot [Ca++]_{ucx} + 2 \cdot [Mg++]_{ucx} = 4.128 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma_{ан} := [Cl-]_{ucx} + 2 \cdot [SO_4--]_{ucx} + [HCO_3-]_{ucx} = 4.128 \text{ ммоль/л}$$

Рис. П6

Коррекция состава ионных примесей в исходной воде

Исходное уравнение электронейтральности:

$$[H+] + 2 \cdot [Ca^{++}] + 2 [Mg^{++}] + [Na+] = [OH-] + [Cl-] + 2 \cdot [SO_4^{--}] + [HCO_3-] + 2 \cdot [CO_3^{--}]$$

Подставим значения переменных $[Ca^{++}]$ и $[HCO_3-]$:

$$[H+] + 2 \cdot \frac{1}{\gamma_2} \cdot \frac{PP_{CaCO_3}(t)}{\gamma_2 \cdot [CO_3^{--}]} + 2 [Mg^{++}] + [Na+] = [OH-] + [Cl-] + 2 \cdot [SO_4^{--}] + \frac{1}{\gamma_1} \cdot \frac{\gamma_1 \cdot [H+] \cdot \gamma_2 \cdot [CO_3^{--}]}{K_2(t)} + 2 \cdot [CO_3^{--}]$$

Найдем коэффициенты перед переменной $[CO_3^{--}]$:

$$[H+] + 2 \cdot \frac{1}{\gamma_2} \cdot \frac{PP_{CaCO_3}(t)}{\gamma_2 \cdot [CO_3^{--}]} + 2 [Mg^{++}] + [Na+] - \left([OH-] + [Cl-] + 2 \cdot [SO_4^{--}] + \frac{1}{\gamma_1} \cdot \frac{\gamma_1 \cdot [H+] \cdot \gamma_2 \cdot [CO_3^{--}]}{K_2(t)} + 2 \cdot [CO_3^{--}] \right) = 0$$

$$\xrightarrow{\text{coeffs}, [CO_3^{--}], \text{degree}} \begin{bmatrix} \frac{2 \cdot PP_{CaCO_3}(t)}{\gamma_2^2} & -1 \\ 2 \cdot [Mg^{++}] - [Cl-] - [OH-] + [H+] + [Na+] - 2 \cdot [SO_4^{--}] & 0 \\ \frac{[H+] \cdot \gamma_2}{K_2(t)} - 2 & 1 \end{bmatrix}$$

Тогда общий вид уравнения для карбонат-ионов и его решение будет следующим:

$$\frac{A}{[CO_3^{--}]} + B + C \cdot [CO_3^{--}] \xrightarrow{\text{solve}, [CO_3^{--}]} \begin{bmatrix} \frac{B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot C} \\ \frac{B - \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot C} \end{bmatrix}$$

где $A = \frac{2 \cdot PP_{CaCO_3}(t)}{\gamma_2^2}$ $B = 2 \cdot [Mg^{++}] - [Cl-] - [OH-] + [H+] + [Na+] - 2 \cdot [SO_4^{--}]$ $C = \frac{[H+] \cdot \gamma_2}{K_2(t)} - 2$

Рис. П7

Вывод выражения для расчета концентрации карбонат-ионов в известково-коагулированной воде

является требуемым решением, удовлетворяющим физическому смыслу задачи.

Вместо символьной математики можно было бы использовать численную функцию **root**, но она требует хорошего начального приближения или указания диапазона, в котором существует решение, что из-за специфики задачи может представлять дополнительную сложность.

Ядром расчета равновесных концентраций ионов в воде после известкования и коагуляции является пользовательская функция с именем **С**, показанная на рис. П8. У функции десять аргументов: молярный состав исходной воды и условия известкования/коагуляции: значение pH, температура, а также доза коагулянта. Функция **С** возвращает матрицу с двумя столбцами, первый из которых — это название рассчитанного параметра, а второй — значение данного параметра.

Первыми тремя операторами функции-программы отмечается, что концентрации ионов натрия и ионов хлора не меняются, а концентрация сульфат-иона увеличивается на дозу коагулянта — сернокислого железа. Задача сводится к решению системы нелинейных уравнений. Встроенными средствами Mathcad (функцией **Find**) эту задачу решить, повторяем, не удастся. Это сложно сделать даже для более простой задачи по расчету углекислотного равновесия, рассмотренной в главе 4. Приходится разрабатывать индивидуальную расчетную схему.

Задача решается методом последовательных приближений: задается значение ионной силы раствора ($I = 5$ моль/л) и эта же величина, но в предыдущем приближении ($I_1 = 2I$), которого не было. Так приходится поступать потому, что

$C([Na+]_{ucx}, [Ca^{++}]_{ucx}, [Mg^{++}]_{ucx}, [Cl-]_{ucx}, [SO_4^{--}]_{ucx}, [HCO_3-]_{ucx}, [CO_2]_{ucx}, pH_{ucx}, t, A_{коз}) :=$
 $\begin{aligned} &[Na+] \leftarrow [Na+]_{ucx} \\ &[Cl-] \leftarrow [Cl-]_{ucx} \\ &[SO_4^{--}] \leftarrow [SO_4^{--}]_{ucx} + A_{коз} \\ &I \leftarrow 5 \text{ ммоль/л} \\ &I_1 \leftarrow 2 \cdot I \\ &\text{while } \left| \frac{I - I_1}{I} \right| > 1\% \\ &\quad \begin{aligned} &\gamma_1 \leftarrow \gamma(t, I, 1) \\ &\gamma_2 \leftarrow \gamma(t, I, 2) \\ &[Mg^{++}] \leftarrow [H+] \leftarrow \frac{(10^{-pH_{ucx}}) \cdot \text{моль/л}}{\gamma_1} \\ &[OH-] \leftarrow \frac{1}{\gamma_1} \cdot \frac{K_w(t)}{\gamma_1 \cdot [H+]} \\ &[Mg^{++}]_{ровн} \leftarrow \frac{1}{\gamma_2} \cdot \frac{PP_{MgOH2}(t)}{(\gamma_1 \cdot [OH-])^2} \\ &[Mg^{++}] \leftarrow \text{if } ([Mg^{++}]_{ровн} > [Mg^{++}]_{ucx}, [Mg^{++}]_{ucx}, [Mg^{++}]_{ровн}) \end{aligned} \\ &A \leftarrow \frac{2 \cdot PP_{CaCO3}(t)}{\gamma_2^2} \\ &B \leftarrow 2 \cdot [Mg^{++}] - [Cl-] - [OH-] + [H+] + [Na+] - 2 \cdot [SO_4^{--}] \\ &C \leftarrow \frac{[H+] \cdot \gamma_2}{K_2(t)} - 2 \\ &[CO_3^{--}] \leftarrow \frac{B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot C} \\ &[Ca^{++}] \leftarrow \frac{1}{\gamma_2} \cdot \frac{PP_{CaCO3}(t)}{\gamma_2 \cdot [CO_3^{--}]} \\ &[HCO_3-] \leftarrow \frac{1}{\gamma_1} \cdot \frac{\gamma_1 \cdot [H+] \cdot \gamma_2 \cdot [CO_3^{--}]}{K_2(t)} \\ &I_1 \leftarrow I \\ &I \leftarrow \frac{1}{2} \cdot (2^2 \cdot ([Ca^{++}] + [Mg^{++}] + [SO_4^{--}] + [CO_3^{--}]) + [Cl-] + [Na+] + [HCO_3-] + [H+] + [OH-]) \\ &[CO_2] \leftarrow \frac{1}{\gamma_1} \cdot \frac{\gamma_1 \cdot [H+] \cdot \gamma_1 \cdot [HCO_3-]}{K_1(t)} \\ &[CO_2]_{ucx} \leftarrow \frac{[CO_2]_{ucx}}{44 \cdot \frac{gm}{mol}} \\ &CaCO_3 \leftarrow [CO_2]_{ucx} + [HCO_3-]_{ucx} - [CO_2] - [HCO_3-] - [CO_3^{--}] \\ &\text{if } CaCO_3 < 0 \frac{mol}{m^3} \\ &\quad \text{error("Исходная щелочность низкая!")} \\ &D_{ucx} \leftarrow [Ca^{++}] + CaCO_3 - [Ca^{++}]_{ucx} \\ &\begin{bmatrix} "Na+ =" & [Na+] \\ "Ca^{++} =" & [Ca^{++}] \\ "Mg^{++} =" & [Mg^{++}] \\ "H+ =" & [H+] \\ "Cl- =" & [Cl-] \\ "SO_4^{--} =" & [SO_4^{--}] \\ "HCO_3- =" & [HCO_3-] \\ "CO_3^{--} =" & [CO_3^{--}] \\ "OH- =" & [OH-] \\ "CO_2" & [CO_2] \\ "Дизв =" & D_{ucx} \\ "CaCO_3" & CaCO_3 \\ "\gamma_1 =" & \gamma_1 \\ "\gamma_2 =" & \gamma_2 \end{bmatrix} \end{aligned}$

Рис. П8

Пользовательская функция для расчета известкования и коагуляции

в среде Mathcad нет цикла с постпроверкой, а есть цикл с предпроверкой — цикл **while** (см. рис. 4.1 в главе 4).

Далее уже в теле цикла **while** определяются следующие величины:

- коэффициенты активности одно- и двухзарядных ионов (γ_1 и γ_2);
- концентрация ионов магния (переменная $[Mg^{++}]$) в обработанной воде, которая не может быть выше концентрации магния в исходной воде — см. функцию **if** (если) в функции-программе на рис. П8; для этого в отдельном программном блоке последовательно рассчитываются следующие величины: концентрация катионов водорода $[H^+]$, концентрация гидроксил-анионов $[OH^-]$ и равновесная концентрация катионов магния $[Mg^{++}]_{равн}$;
- рассчитываются значения коэффициентов А, В и С квадратного уравнения, вывод которого показан на рис. П7;
- концентрация карбонат-ионов в обработанной воде $[CO_3^{--}]$; рассчитывается через решение уравнения электронейтральности; здесь, повторяем, можно было бы использовать функцию **root**, но это уравнение представляет собой полином второй степени (квадратное уравнение), который решается аналитически;
- концентрация ионов кальция $[Ca^{++}]$ и гидрокарбонатов $[HCO_3^-]$;
- ионная сила раствора в текущем приближении становится ионной силой раствора в предыдущем приближении ($I_1 \leftarrow I$);
- ионная сила раствора (воды) I; если рассчитанное значение I будет отличаться от значения I_1 , заданного ранее или определенного при предыдущем приближении, менее чем на 2%, то расчет будет считаться завершенным. Если же это не так, то оператор **while** (цикл с предпроверкой) заставит повторить расчет — сделать очередное приближение.

$$C([Na+]_{уок}, [Ca^{++}]_{уок}, [Mg^{++}]_{уок}, [Cl-]_{уок}, [SO_4^{--}]_{уок}, [HCO_3^-]_{уок}, [CO_2]_{уок}, pH_{уок}, t, d_{коог}) =$$

"Na+ ="	0.478 $\frac{mol}{m^3}$
"Ca++ ="	0.95 $\frac{mol}{m^3}$
"Mg++ ="	0.257 $\frac{mol}{m^3}$
"H+ ="	$(7.19 \cdot 10^{-8}) \frac{mol}{m^3}$
"Cl- ="	0.592 $\frac{mol}{m^3}$
"SO4-- ="	0.948 $\frac{mol}{m^3}$
"HCO3- ="	0.009 $\frac{mol}{m^3}$
"CO3-- ="	0.011 $\frac{mol}{m^3}$
"OH- ="	0.374 $\frac{mol}{m^3}$
"CO2"	$(1.152 \cdot 10^{-6}) \frac{mol}{m^3}$
"Дизв ="	2.643 $\frac{mol}{m^3}$
"CaCO3"	2.893 $\frac{mol}{m^3}$
"γ_1 ="	0.878
"γ_2 ="	0.593

Рис. П9

Пример вызова функции с именем C: определение равновесных концентраций ионов в воде после известкования и коагуляции

По выходу из цикла **while** рассчитывается концентрация углекислого газа в исходной и обработанной воде и сколько выпадает из воды карбоната кальция (переменная CaCO_3). Если исходная щелочность воды слишком низкая, то значение переменной CaCO_3 может оказаться отрицательным, что прервет расчет сообщением об ошибке (error). Если же значение переменной CaCO_3 больше нуля, то рассчитывается доза извести (по балансу кальция; количество выпадаемого из воды CaCO_3 рассчитывается по балансу углерода в воде в разных соединениях: углекислый газ, гидрокарбонат-ион и карбонат-ион).

Имея под рукой функцию с именем С (см. рис. П8), можно легко вести нужные расчеты (рис. П9–П10) и строить графики, показанные ниже (см. рис. П11–П15).

$$I = \frac{1}{2} \cdot (4 \cdot ([\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}] + [\text{SO}_4^{--}] + [\text{CO}_3^{--}]) + [\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) = 5.058 \text{ ммоль/л}$$

$$\text{PP}_{\text{CaCO}_3}(t) = (3.6 \cdot 10^{-9}) (\text{моль/л})^2 \quad \gamma_2 \cdot [\text{Ca}^{++}] \cdot \gamma_2 \cdot [\text{CO}_3^{--}] = (3.6 \cdot 10^{-12}) \frac{\text{т}^3}{\text{тол}} \cdot (\text{моль/л})^3$$

$$\text{PP}_{\text{MgOH}_2}(t) = (1.642 \cdot 10^{-11}) (\text{моль/л})^3 \quad \gamma_2 \cdot [\text{Mg}^{++}] \cdot (\gamma_1 \cdot [\text{OH}^-])^2 = (1.642 \cdot 10^{-11}) (\text{моль/л})^3$$

$$K_w(t) = (2.073 \cdot 10^{-14}) (\text{моль/л})^2 \quad \gamma_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_1 \cdot [\text{OH}^-] = (2.073 \cdot 10^{-14}) (\text{моль/л})^2$$

$$K_1(t) = (4.785 \cdot 10^{-7}) \text{ моль/л} \quad \frac{\gamma_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_1 \cdot [\text{HCO}_3^-]}{\gamma_1 \cdot [\text{CO}_2]} = (4.785 \cdot 10^{-7}) \text{ моль/л}$$

$$K_2(t) = (5.254 \cdot 10^{-11}) \text{ моль/л} \quad \frac{\gamma_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot \gamma_2 \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{\gamma_1 \cdot [\text{HCO}_3^-]} = (5.254 \cdot 10^{-11}) \text{ моль/л}$$

Проверка электронейтральности

$$\Sigma_{\text{кат}} = [\text{Na}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}^{++}] + 2 \cdot [\text{Mg}^{++}] + [\text{H}^+] = 2.892 \text{ ммоль/л}$$

$$\Sigma_{\text{ан}} = [\text{Cl}^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{--}] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{--}] + [\text{OH}^-] = 2.892 \text{ ммоль/л}$$

Рис. П10

Определение правильности расчета равновесных концентраций ионов в воде после известкования и коагуляции

$$D_{\text{изв}}(pH) = C([\text{Na}^+]_{\text{исх}}, [\text{Ca}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Mg}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Cl}^-]_{\text{исх}}, [\text{SO}_4^{--}]_{\text{исх}}, [\text{HCO}_3^-]_{\text{исх}}, [\text{CO}_2]_{\text{исх}}, pH, t, D_{\text{коаг}})_{11,2}$$

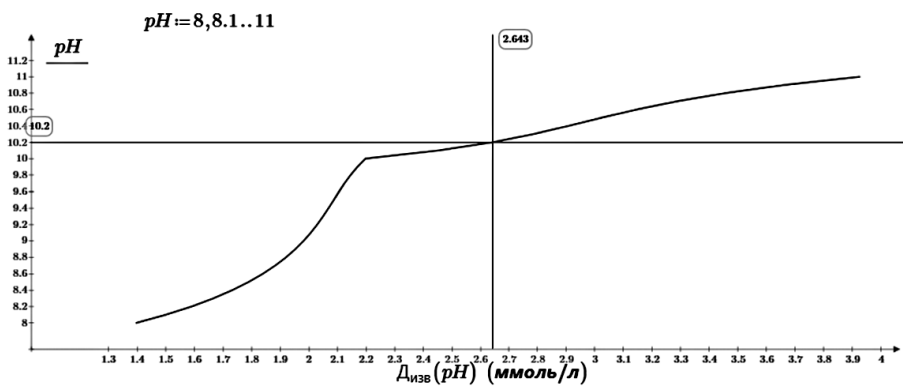


Рис. П11

Построение графика изменения значения pH воды от дозы извести (кривая титрования). Точка излома фиксирует начало выпадения из воды гидроксида магния

Например, график изменения значения жесткости воды в зависимости от дозы извести (рис. П13) строится так: изменяется значение pH от 7,5 до 10,5 с небольшим шагом и по этим значениям строится соответствующий *параметрический* график: график, по оси Y которого вызывалась функция C, возвращающая сумму Ca^{2+} и Mg^{2+} , а по оси X — $D_{\text{изв}}$.

На расчетном сервере МЭИ можно вести описанный онлайн-расчет по адресу <http://tw.t.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/Water/Calc-IK-Ravnov-Progr.xmcd>.

$$[\text{HCO}_3^-](\text{pH}) := C([\text{Na}+]_{\text{исх}}, [\text{Ca}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Mg}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Cl}^-]_{\text{исх}}, [\text{SO}_4^{--}]_{\text{исх}}, [\text{HCO}_3^-]_{\text{исх}}, [\text{CO}_2]_{\text{исх}}, \text{pH}, t, D_{\text{коаг}})_{7,2}$$

$$[\text{CO}_3^{--}](\text{pH}) := C([\text{Na}+]_{\text{исх}}, [\text{Ca}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Mg}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Cl}^-]_{\text{исх}}, [\text{SO}_4^{--}]_{\text{исх}}, [\text{HCO}_3^-]_{\text{исх}}, [\text{CO}_2]_{\text{исх}}, \text{pH}, t, D_{\text{коаг}})_{8,2}$$

$$[\text{OH}^-](\text{pH}) := C([\text{Na}+]_{\text{исх}}, [\text{Ca}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Mg}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Cl}^-]_{\text{исх}}, [\text{SO}_4^{--}]_{\text{исх}}, [\text{HCO}_3^-]_{\text{исх}}, [\text{CO}_2]_{\text{исх}}, \text{pH}, t, D_{\text{коаг}})_{9,2}$$

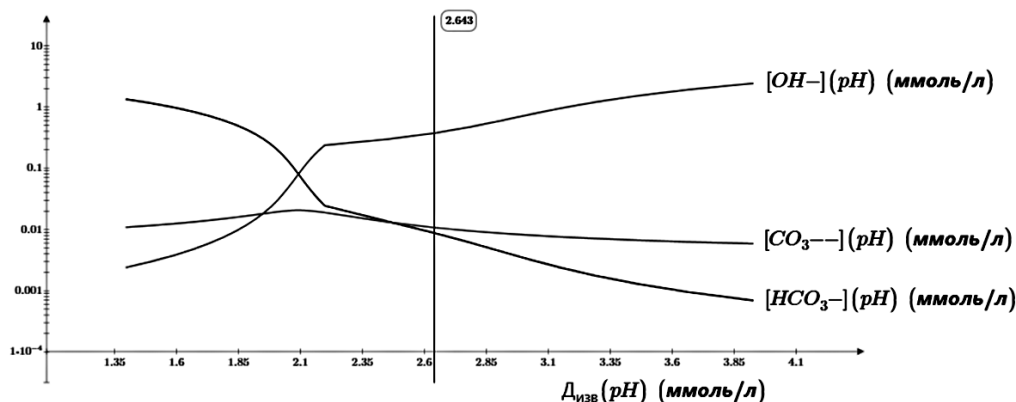


Рис. П12

Построение графика изменения концентрации анионов, определяющих щелочность воды, от дозы извести. Точка излома фиксирует начало выпадения из воды гидроокиси магния (шкала Y — логарифмическая)

$$[\text{Ca}^{++}](\text{pH}) := C([\text{Na}+]_{\text{исх}}, [\text{Ca}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Mg}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Cl}^-]_{\text{исх}}, [\text{SO}_4^{--}]_{\text{исх}}, [\text{HCO}_3^-]_{\text{исх}}, [\text{CO}_2]_{\text{исх}}, \text{pH}, t, D_{\text{коаг}})_{2,2}$$

$$[\text{Mg}^{++}](\text{pH}) := C([\text{Na}+]_{\text{исх}}, [\text{Ca}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Mg}^{++}]_{\text{исх}}, [\text{Cl}^-]_{\text{исх}}, [\text{SO}_4^{--}]_{\text{исх}}, [\text{HCO}_3^-]_{\text{исх}}, [\text{CO}_2]_{\text{исх}}, \text{pH}, t, D_{\text{коаг}})_{3,2}$$

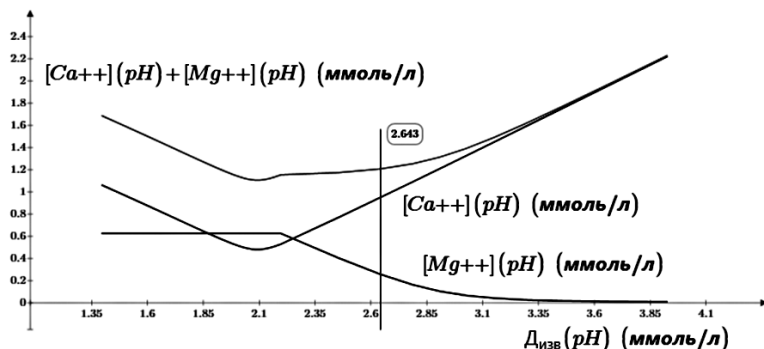


Рис. П13

Построение графика изменения концентрации катионов, определяющих жесткость воды, от дозы извести

$$pH := 10.2$$

$$t := 10\text{ }^{\circ}\text{C}, 10.1\text{ }^{\circ}\text{C}..50\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$[HCO_3^-](t) := C([Na+]_{ucx}, [Ca^{++}]_{ucx}, [Mg^{++}]_{ucx}, [Cl-]_{ucx}, [SO_4^{--}]_{ucx}, [HCO_3^-]_{ucx}, [CO_2]_{ucx}, pH, t, D_{коаг})_{7,2}$$

$$[CO_3^{--}](t) := C([Na+]_{ucx}, [Ca^{++}]_{ucx}, [Mg^{++}]_{ucx}, [Cl-]_{ucx}, [SO_4^{--}]_{ucx}, [HCO_3^-]_{ucx}, [CO_2]_{ucx}, pH, t, D_{коаг})_{8,2}$$

$$[OH^-](t) := C([Na+]_{ucx}, [Ca^{++}]_{ucx}, [Mg^{++}]_{ucx}, [Cl-]_{ucx}, [SO_4^{--}]_{ucx}, [HCO_3^-]_{ucx}, [CO_2]_{ucx}, pH, t, D_{коаг})_{9,2}$$

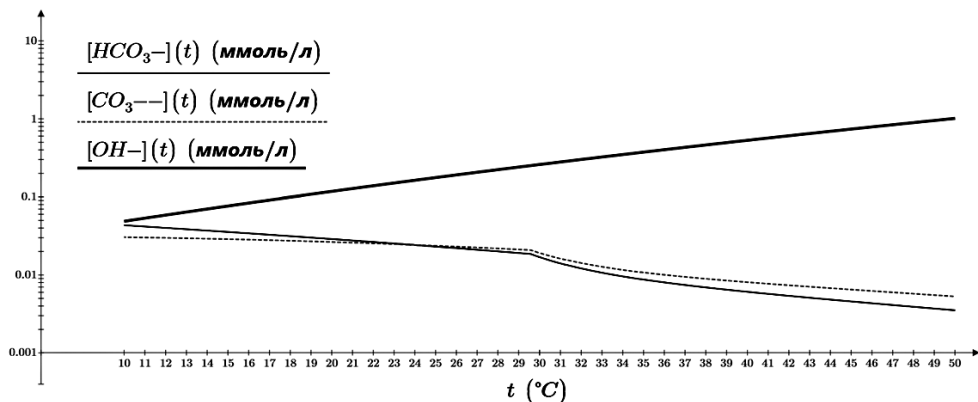


Рис. П14

Построение графика изменения концентрации анионов, определяющих щелочность воды после известкования и коагуляции, в зависимости от температуры (шкала Y — логарифмическая; излом на двух кривых отмечает начало выпадения гидрооксида магния)

$$[Ca^{++}](t) := C([Na+]_{ucx}, [Ca^{++}]_{ucx}, [Mg^{++}]_{ucx}, [Cl-]_{ucx}, [SO_4^{--}]_{ucx}, [HCO_3^-]_{ucx}, [CO_2]_{ucx}, pH, t, D_{коаг})_{2,2}$$

$$[Mg^{++}](t) := C([Na+]_{ucx}, [Ca^{++}]_{ucx}, [Mg^{++}]_{ucx}, [Cl-]_{ucx}, [SO_4^{--}]_{ucx}, [HCO_3^-]_{ucx}, [CO_2]_{ucx}, pH, t, D_{коаг})_{3,2}$$

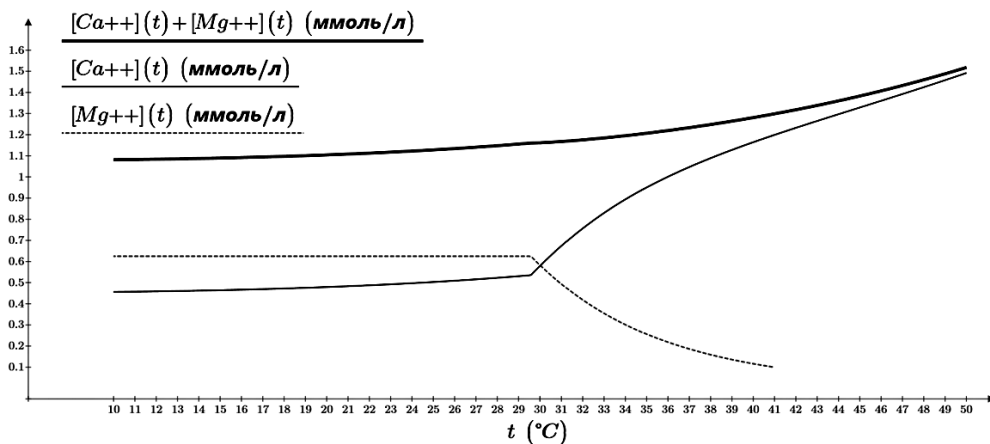


Рис. П15

Построение графика изменения концентрации катионов, определяющих жесткость воды после известкования и коагуляции, в зависимости от температуры (излом на двух кривых отмечает начало выпадения гидрооксида магния — пунктирная линия, горизонтальная до точки излома)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kielland J.* Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V 59. P. 1675.
2. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. Изд. 2-е, переработ. и доп. Учеб. ун-тов и хим.-технологич. специальностей вузов. М.: Высшая школа, 1969. — 512 с.
3. *Барботина Н. Н., Година Е. Н., Щербаков В. В.* Термодинамические характеристики диссоциации некоторых ассоциированных электролитов. Электронный журнал «Исследовано в России». Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relam.ru/articles/2000/107.pdf>
4. *Батлер Дж. Н.* Ионные равновесия (математическое описание). Л.: Химия, 1973. — 448 с.
5. *Булатов М. И.* Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984. — 184 с.
6. *Грандберг И. И.* Органическая химия. 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2001. — 672 с.
7. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.* Электрохимия. Учебник для вузов. М.: Химия, 2001. — 624 с. — С. 23.
8. *Даниельс Ф., Альберти Р.* Физическая химия. Пер. со 2-го англ. изд-я. М.: Высшая школа, 1967. — 758 с. — С. 457.
9. *Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001. — 267 с.
10. *Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А.* и др. Основы физической химии: учеб. пособие: в 2 ч. / М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 320 с.
11. *Золотов Ю. А.* Основы аналитической химии. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высшая школа, 2002. — 351 с. — С. 146.
12. *Карпетьянц М. Х.* Введение в теорию химических процессов: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1981. — 333 с.
13. Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа: метод. указания для студентов, обучающихся по направлениям подготовки «Биотехнология», «Химическая технология», «Электроника и наноэлектроника»

- дневной формы обучения / НГТУ; сост.: А. П. Арбатский, Г. Н. Афоньшин, М. Востоков, В. Петрова, Э. Г. Померанцева. Н. Новгород, 2014. — 38 с.
14. *Клименко А. В., Зорин В. М.* Теплоэнергетика и теплотехника. Общие вопросы. Кн. 1. Для инженеров-теплотехников и теплоэнергетиков различных отраслей. М.: МЭИ, 1999.
15. *Коровин Н. В.* Общая химия: учеб. / М: Академия, 2013. — 496 с.
16. Краткий справочник физико-химических величин. 12-е издание / Под ред. А. А. Равделя и Н. М. Понамаревой. — М.: ТИД АРИС, 2010. — 240 с.
17. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии. В 3 т. Т. 1. М.: Химия, 1976.
18. *Кунце У., Шведт Г.* Основы качественного анализа: Пер. с нем. М.: Мир, 1997. — 424 с., с ил.
19. *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Константы неорганических веществ. Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2006. — 685 с.
20. *Ньютон И.* Всеобщая арифметика, или Книга об арифметическом синтезе и анализе / Пер. А. П. Юшкевича. М.: Изд-во АН СССР, 1948. — 440 с.
21. Общая химия. / Под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Вовченко, Л. С. Гузеев. Изд-во Моск. ун-та, 1980.
22. Общая химия. Теория и задачи. Коровин Н. В., Кулешов Н. В., Гончарук О. Н. и др. Учеб. пос. СПб.: Лань, 2014. — 496 с: ил.
23. *Очков В. Ф.* MathCAD 12 для студентов и инженеров. — СПб.: БХВ-Петербург, 2005. — 464 с.
24. *Очков В. Ф., Богомолова Е. П., Иванов Д. А.* Физико-математические этюды с Mathcad и Интернет. СПб.: Лань, 2016. (<https://www.ptcusercommunity.com/groups/etudes>)
25. *Очков В. Ф., Герк С.* Активность на форумах — важная часть учебы и последующей инженерной деятельности студента // Открытое образование. № 5. 2014. — С. 93–101. (<http://tw.t.mpei.ac.ru/ochkov/Ochkov-Gurke-OE-5-2014.pdf>)
26. *Очков В. Ф., Хуснуллин А. Ш.* Единицы жесткости воды и прочие концентрации // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. № 6. 2010. (http://tw.t.mpei.ac.ru/ochkov/Chem_Units/Water-Conc.pdf)
27. *Пророков В. Н., Литова Н. А.* Равновесия в растворах электролитов. Теория, задачи, эксперимент: учеб. пособие / Иваново, Иван. гос. хим.-технол. Ун-т, 2009. — 102 с.
28. *Раковский А. В.* Введение в физическую химию. М.: Редакция химической литературы, 1938. — 677 с. — С. 498.
29. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. — 527 с. — С. 310.
30. *Степин Б. Д.* Применение Международной системы физических величин в химии: Практич. пос. М.: Высшая школа, 1990. — 96 с.: ил. (<http://www.twirpx.com/file/1058612>)
31. *Тарасова Н. П., Кузнецов В. А.* Кислотно-основные равновесия и окислительно-восстановительные процессы в природных водоемах: учеб. пос. М.: МХТИ им. Менделеева, 1988. — 48 с.
32. Физическая химия — 1. Сб. задач. Учеб.-метод. Пос. / Сост. Л. Ф. Крылова, Г. А. Костин, Г. И. Шамова. — Новосибирск: РИЦ НГУ, 2014. — 169 с.
33. Химическое равновесие: учебное пособие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкина, М. Н. Давыдова: под ред. академика РАН А. Ю. Цивадзе. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 197 с.

34. *Чупахин А. П.* Ионные процессы в водных растворах: Учеб. пос. Ч. 1. Новосибирск, 2014. — 90 с.
35. *Шелковников В. В.* Расчеты ионных равновесий в химии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. — 70 с.
36. *Эткинс П., де Паула Дж.* Физическая химия. Ч. 1. Равновесная термодинамика / Пер. с англ. И. А. Успенской, В. А. Иванова. М.: Мир, 2007. — 494 с.
37. *Янсон Э. Ю.* Теоретические основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1987. — 299 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Обозначения.....	6
Введение.....	8
<i>Глава 1. Равновесие в водных растворах электролитов.....</i>	<i>16</i>
1.1. Диссоциация воды.....	16
1.2. Ионные равновесия в водных растворах слабых электролитов. Идеальные системы.....	25
1.3. Равновесия в растворах слабых оснований.....	36
1.4. Зависимость равновесного состава и pH раствора слабого электролита от температуры.....	40
1.5. Информативность температурной зависимости константы диссоциации слабого электролита.....	42
1.6. Идеальные и реальные растворы электролитов. Расчет коэффициентов активности растворов электролитов.....	48
1.7. Влияние концентрации одноименных ионов на pH раствора слабого электролита. Буферные растворы.....	57
<i>Глава 2. Равновесие в растворах сильных электролитов.....</i>	<i>69</i>
2.1. Гидролиз.....	69
<i>Глава 3. Малорастворимые электролиты.....</i>	<i>98</i>
3.1. Произведение растворимости.....	98
3.2. Взаимосвязь между произведением растворимости и растворимостью.....	101
3.3. Влияние различных факторов на растворимость малорастворимого электролита.....	102
3.4. Влияние гидролиза на растворимость и pH насыщенных растворов малорастворимых солей.....	109
3.5. Влияние pH на процессы осаждения-растворения.....	117
<i>Глава 4. Основные инструменты Mathcad, используемые при расчетах химических равновесий.....</i>	<i>124</i>
<i>Глава 5. Пересчет концентраций из одного вида в другой.....</i>	<i>153</i>
Контрольные задания.....	160
К главе первой.....	160
К главе второй.....	162
К главе третьей.....	163
<i>Приложение. Расчет равновесных концентраций ионов в воде после известкования и добавления коагулянта.....</i>	<i>165</i>
Список литературы.....	176

*Дмитрий Григорьевич НАРЫШКИН,
Марина Александровна ОСИНА,
Валерий Федорович ОЧКОВ*

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Расчеты с Mathcad

Учебное пособие

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *У. А. Косякова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 07.12.17.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.

Печать офсетная. Усл. п. л. 14,63. Тираж 100 экз.

Заказ № 477-17.

Отпечатано в полном соответствии

с качеством предоставленного оригинал-макета

в АО «Т8 Издательские Технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.