

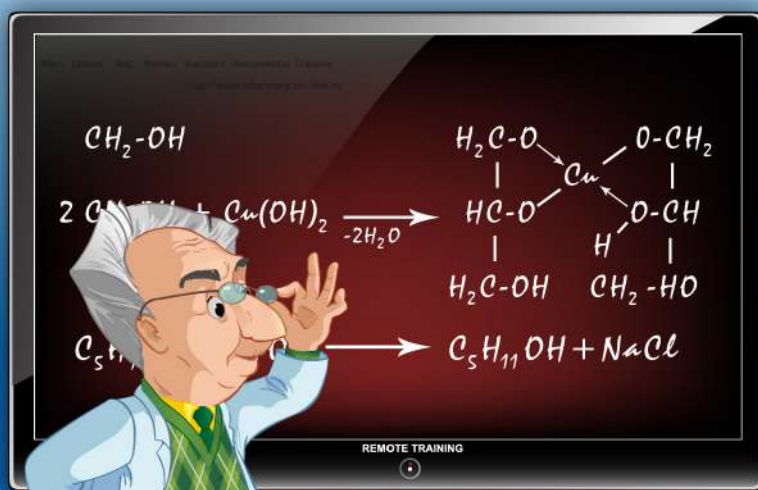


Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е.Н. Корж

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Теория и задачи



Севастополь
2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е.Н. К о р ж

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Теория и задачи

Учебное пособие

Севастополь
СевГУ
2020



УДК 544 (075.8)
ББК 24.5
К66

Рецензент:

Л.А. Яковинин – доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры «Химия и химические технологии» СевГУ

Корж Е.Н.

К66 Физическая химия. Теория и задачи: учебное пособие /
Е.Н. Корж ; Министерство науки и высшего образования РФ,
Севастопольский государственный университет. – Севастополь:
СевГУ, 2020. – 205 с. – Текст : электронный.

Учебное пособие "Физическая химия. Теория и задачи" содержит основные положения теории, примеры решения типовых задач и задания для самостоятельного решения. Справочный материал, представленный в таблицах, позволяет студентам решать задачи, не обращаясь к специальным учебникам и справочникам.

Целью учебного пособия является оказание помощи студентам для углубления, расширения и лучшего усвоения материала на лекциях, лабораторных занятиях, а также при самостоятельном изучении основных разделов дисциплин: «Химия», «Физическая химия», «Коллоидная химия».

Учебное пособие рассчитано на студентов направлений; 03.03.02 Физика; 08.03.01 Строительство; 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника; 26.05.06 Эксплуатация судовых энергетических установок и других направлений дневной и заочной форм обучения, изучающих химию, физическую и коллоидную химию в технических нехимических вузах.

Учебное пособие предназначено для учебно-методического обеспечения дисциплин «Химия», «Физическая химия», «Коллоидная химия».

УДК 544 (075.8)
ББК 24.5


Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании кафедры «Химия и химические технологии», протокол № 9 от 18 июня 2020 г.



СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1. Физико-химические свойства растворов неэлектролитов.....	6
2. Теория электролитической диссоциации. Методы определения степени диссоциации.....	22
3. Степень и константа диссоциации слабых электролитов. Смещение ионных равновесий. Действие одноименного иона.....	51
4. Растворы сильных электролитов. Межионное взаимодействие. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора.....	66
5. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидроксидный показатель.....	76
6. Вычисление концентрации, активности ионов. рН в растворах сильных и слабых кислот, оснований.....	85
7. Произведение растворимости.....	99
8. Основные формулы.....	113
9. Ответы.....	126
10. Варианты контрольных заданий.....	133
11. Задачи для контрольных заданий.....	137
Библиографический список.....	175
Приложение А. Справочные данные для расчета.....	176



		Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева										VII		VIII				
1	1	I		II		III		IV		V		VI		(H)	2	He		
		1,00794 водород											4,002602 гелий					
2	2	Li	3	Be	4	B	5	C	6	N	7	O	8	9	F	10	Ne	
		6,941 литий		9,01218 бериллий		10,811 бор		12,011 углерод		14,0067 азот		15,9994 кислород		18,998403 фтор		20,179 неон		
3	3	Na	11	Mg	12	Al	13	Si	14	P	15	S	16	17	Cl	18	Ar	
		22,98977 натрий		24,305 магний		26,98154 алюминий		28,0855 кремний		30,97376 фосфор		32,066 сера		35,453 хлор		39,948 аргон		
4	4	K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	
		39,0983 калий		40,078 кальций		44,95591 скандий		47,88 титан		50,9415 ванадий		51,9961 хром		54,9380 марганец		55,847 железо		
	5	Cu	29	Zn	30	Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	35	Br	36	Kr	
		63,546 медь		65,39 цинк		69,723 галлий		72,59 германий		74,9216 мышьяк		78,96 селен		79,904 бром		83,80 криптон		
5	6	Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	
		85,4678 рубидий		87,62 стронций		88,9059 иттрий		91,224 цирконий		92,9064 ниобий		95,94 молибден		[98] технеций		101,07 рутений		
	7	Ag	47	Cd	48	In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	53	I	54	Xe	
		107,8682 серебро		112,41 кадмий		114,82 индий		118,710 олово		121,75 сурьма		127,60 теллур		126,9045 йод		131,29 ксенон		
6	8	Cs	55	Ba	56	La*	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	
		132,9054 цезий		137,33 барий		138,9055 лантан		178,49 гафний		180,9479 тантал		183,85 вольфрам		186,207 рений		190,2 осмий		
	9	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	85	At	86	Rn	
		196,9665 золото		200,59 ртуть		204,383 таллий		207,2 свинец		208,9804 висмут		[209] полоний		[210] астат		[222] радон		
7	10	Fr	87	Ra	88	Ac**	89	Rf	104	Db	105	Sg	106	Bh	107	Hs	108	
		[223] франций		[226] радий		[227] актиний		[261] резерфордий		[262] дубний		[263] сиборгий		[262] борий		[265] гасий		
	11	Uuu	111	Uub	112	Uut	113	Uuq	114	Uup	115	Uuh	116	117	(Uus)	118	Uuo	
		[] унунний		[285] унбний		[] унтний		[287] унквдий		[] унптий		[292] унгский		[] унсептий		[293] унноктий		

* Л а н т а н о и д ы

Ce 58 140,12 церий	Pr 59 140,9077 празеодим	Nd 60 144,24 неодим	Pm 61 [145] прометий	Sm 62 150,36 самарий	Eu 63 151,96 европий	Gd 64 157,25 гадолиний	Tb 65 158,9254 тербий	Dy 66 162,50 диспрозий	Ho 67 164,9304 гольмий	Er 68 167,26 эрбий	Tm 69 168,9342 тулий	Yb 70 173,04 иттербий	Lu 71 174,967 лютеций
--------------------------	--------------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

** А к т и н о и д ы

Th 90 232,0381 торий	Pa 91 [231] протактиний	U 92 238,0289 уран	Np 93 [237] нептуний	Pu 94 [244] плутоний	Am 95 [243] амерций	Cm 96 [247] курий	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калийфорний	Es 99 [252] эйнштейний	Fm 100 [257] фермий	Md 101 [258] менделевий	No 102 [259] нобеллий	Lr 103 [260] лоуренсий
----------------------------	-------------------------------	--------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	-------------------------	---------------------------	-------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	-----------------------------	------------------------------

Целое число в скобках — массовое число наиболее устойчивого изотопа



ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для самостоятельного изучения отдельных разделов химии, физической и коллоидной химии направления подготовки 03.03.02 Физика, а также может оказать существенную помощь в подготовке к лабораторным и практическим занятиям студентам дневной и заочной форм обучения других направлений: 08.03.01 Строительство; 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника; 26.05.06 Эксплуатация судовых энергетических установок.

Пособие составлено так, что каждый его раздел включает теоретическую часть, типовые примеры разбора некоторых задач и задачи для самостоятельного решения. Учебное пособие подтверждает на конкретных примерах фундаментальные законы, лежащие в основе теоретического курса физической химии.

Данное пособие не может заменить учебники, но весьма полезно студентам для ориентации по основным законам, определениям, расчетным уравнениям при выполнении лабораторных, практических и контрольных работ по дисциплинам "Химия", "Физическая химия", "Коллоидная химия". Изучение физической и коллоидной химии позволяет студентам понять логику теоретической химии и показывает применение физических теорий и методов к химическим процессам, рассматриваемых в курсе «Химия».

Студентам рекомендуется внимательно изучить теоретический материал, ознакомиться с решением типовых задач и разобрать задачи, предложенные для самостоятельного решения, где акцентируется внимание на использовании конкретных определений, формул и законов. Более полному усвоению рассматриваемых разделов физической химии способствует выполнение контрольной работы.

Табличные данные в приложении позволяют выполнить любое задание как во время учебного занятия, так и в процессе самостоятельной подготовки, не прибегая к каким-либо дополнительным источникам. Это, однако, не исключает других путей углубленной проработки материала. В учебном пособии приводится список рекомендуемой литературы.

Безусловно, это пособие позволяет сделать лишь первые шаги в изучении отдельных разделов химии и в развитии физико-химического мышления. Тем не менее, автор надеется, что оно окажет студентам практическую помощь.



1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Физико-химические свойства разбавленных растворов такие, как осмотическое давление и давление насыщенного пара, температура кипения и температура кристаллизации растворов, значительно отличаются от тех же свойств растворов более высокой концентрации.

В разбавленных растворах относительная доля молекул растворителя, связанного в виде сольватов, невелика. Образование таких растворов сопровождается небольшими тепловыми эффектами. Свойства их можно считать весьма мало зависящими от природы растворенного вещества.

В более концентрированных растворах увеличивается доля молекул растворителя, участвующих в процессах сольватации, уменьшается доля молекул несвязанного растворителя. Тепловые и объемные эффекты, сопровождающие процесс растворения, становятся более существенными, а сами свойства растворов в значительной степени зависят от химических свойств растворенного вещества.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Осмоз – диффузия молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора различных концентраций. Например, в системе растворитель–раствор молекулы растворителя могут перемещаться через перегородку в обоих направлениях. Но число молекул растворителя, переходящих в раствор в единицу времени, больше числа молекул, перемещающихся из раствора в растворитель. Это объясняется тем, что в растворе концентрация молекул растворителя ниже, чем в чистом растворителе, к тому же часть их сольватационно связана с частицами растворенного вещества. Давление, которое надо приложить к раствору, чтобы скорости обоих процессов стали равными, называется осмотическим давлением.

Выражение “осмотическое давление” в какой-то мере условно, так как оно проявляется только в системе, состоящей из растворителя, раствора и полупроницаемой перегородки.

Между осмотическим давлением разбавленных растворов и газовым давлением существует количественная аналогия, т.е. к



осмотическому давлению приложимы все законы газового давления.

По аналогии с газовым давлением осмотическое давление разбавленного раствора прямо пропорционально концентрации раствора и обратно пропорционально его объему. С увеличением концентрации растворенного вещества возрастает осмотическое давление раствора; с увеличением объема раствора осмотическое давление уменьшается. Таким образом, к осмотическому давлению приложим закон Бойля – Мариотта.

Осмотическое давление раствора так же, как и газовое давление, возрастает с повышением температуры. Осмотическое давление раствора прямо пропорционально его абсолютной температуре, в чем проявляется закон Гей-Люссака.

Если сравнивать осмотическое давление разбавленных растворов различных веществ (неэлектролитов) одинаковой молярной концентрации, то при одинаковых температурах они окажутся равными.

Растворы, характеризующиеся равным осмотическим давлением, называются изотоническими. Раствор, имеющий, по сравнению с другим, более высокое осмотическое давление, называется гипертоническим, а более низкое – гипотоническим.

Если растворы двух или нескольких веществ изотоничны, то можно утверждать, что их молярные концентрации одинаковы. Таким образом, к осмотическому давлению растворов приложим закон Авогадро.

Наиболее полно эта количественная аналогия между газовым и осмотическим давлением выражена в законе Вант-Гоффа (1887):

осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

Закон Вант-Гоффа позволяет вычислить осмотическое давление раствора, если известны его концентрация и температура. Основанием для расчетов могут служить следующие рассуждения.

Если 1 моль газа заключить в сосуд емкостью 22,4 л, то при 0 °С давление газа окажется равным 101,3 кПа. То же количество газа, помещенное в сосуд емкостью 1 л, окажет при той же температуре давление в 22,4 раза больше, т.е. 2270 кПа. Переходя к осмотическому давлению, рассуждаем таким же образом.

Если 1 моль растворенного вещества находится в 22,4 л раствора, то осмотическое давление такого раствора при 0 °С равно



101,3 кПа. То же количество растворенного вещества, находящееся в 1 л раствора, создает осмотическое давление, равное 2270 кПа при той же температуре. Отсюда вытекает, что осмотическое давление раствора концентрации 1 моль/л составляет при 0 °С 2270 кПа.

Так как осмотическое давление подчиняется газовым законам, то для его вычисления можно воспользоваться уравнением состояния идеальных газов Менделеева – Клапейрона.

$$PV = \nu RT \quad P = \frac{\nu}{V} \cdot RT$$

В этом уравнении, применительно к осмотическому давлению, V – объем раствора, в котором содержится ν моль растворенного вещества. С учетом того, что молярная концентрация растворенного вещества $C_M = \nu/V$, уравнение Менделеева – Клапейрона принимает вид:

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T, \quad (1.1)$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, кПа;

C_M – молярная концентрация, моль/л;

R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К) или 8,31 кПа·л/(моль·К);

T – абсолютная температура, К.

Формула (1.1) выражает основное уравнение закона Вант-Гоффа. Из этого уравнения следует, что осмотическое давление находится в прямолинейной зависимости от концентрации. Для большинства растворов неэлектролитов линейная зависимость соблюдается при концентрациях $\leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В этих случаях молярная концентрация C_M может быть заменена на моляльную концентрацию C_m (для упрощения расчетов).

Молярная концентрация C_M вычисляется по формуле:

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot V_{\text{р-ра}}}, \quad (1.2)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса, г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

В уравнение (1.1) введем выражение (1.2):

$$P_{\text{осм.}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot V_{\text{р-ра}}} RT \quad (1.3)$$



Из формулы (1.3) найдем выражение для определения молярной массы вещества (неэлектролита) по результатам измерения осмотического давления (осмотический метод):

$$M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{P_{\text{осм.}} \cdot V_{\text{р-ра}}} RT.$$

Вант-Гофф обнаружил, что для электролитов осмотическое давление больше, чем рассчитанное по формуле (1.1), в i раз. В связи с этим для растворов электролитов применяется формула

$$P_{\text{осм.}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T,$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа, $i > 1$.

Осмотическое давление $P_{\text{осм.}}$ выражается в кПа:

$$P_{\text{осм.}} = \frac{\frac{\text{г}}{\frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot \text{л}} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \text{К}} = \frac{\text{Дж}}{\text{л}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{10^{-3} \cdot \text{м}^3} = 10^3 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{кПа}.$$

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Вычислить осмотическое давление при 22 °С раствора, в 1,2 л которого содержится 20,5 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Решение. Пользуясь формулой (1.3), находим осмотическое давление:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot V_{\text{р-ра}}} RT; \quad P_{\text{осм}} = \frac{20,5}{342 \cdot 1,2} \cdot 8,31 \cdot 295 = 122,5 \text{ кПа}.$$

Задача 2. В 250 мл раствора содержится 2,3 г растворенного вещества. Осмотическое давление раствора при 27 °С равно 249 кПа. Вычислить относительную молекулярную массу вещества (M_r).

Решение. Для решения задачи используем уравнение (1.3):

$$M = \frac{m}{P_{\text{осм.}} V} RT; \quad M = \frac{2,3}{249 \cdot 0,25} \cdot 8,31 \cdot 300 = 92 \text{ г/моль}$$

$$M_r = 92.$$



ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ. ЗАКОН РАУЛЯ

Давление насыщенного пара растворов ниже давления насыщенного пара чистых растворителей при той же температуре. Понижение давления пара объясняется тем, что поверхность раствора частично занята сольватированными молекулами растворенного вещества, поэтому уменьшается скорость испарения растворителя.

Если обозначить давление насыщенного пара над чистым растворителем через P_0 , а над раствором через P , то разность $P_0 - P = \Delta P$ покажет понижение давления пара растворителя.

В 1848 г французский ученый Ф.М. Рауль обнаружил важную закономерность, отраженную в его законе:

давление насыщенного пара растворителя над раствором при постоянной температуре пропорционально его молярной доле в растворе.

$$P = P_0 \cdot \frac{N}{N + n}, \quad (1.4)$$

где P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

n – число моль растворенного нелетучего вещества;

N – число моль растворителя;

$\frac{N}{N + n}$ – молярная доля растворителя.

Уравнение (1.4) отражает закон Рауля. Это уравнение может быть преобразовано введением молярной доли растворенного вещества $\frac{n}{N + n}$. Тогда оно принимает вид:

$$P_0 - P = P_0 \cdot \frac{n}{N + n} \quad \text{или} \quad \Delta P = P_0 \cdot \frac{n}{N + n} \quad (1.5)$$

В этом случае закон Рауля формулируется так:

понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (ΔP) при постоянной температуре пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества.

Отношение ΔP к давлению пара чистого растворителя P_0 называют относительным понижением давления пара растворителя:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}.$$



Тогда уравнение (1.5) можно представить следующим образом:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{N + n} \quad (1.6)$$

Закон Рауля можно сформулировать так:

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором при постоянной температуре равно молярной доле растворенного вещества.

Так как в сильно разбавленных растворах число моль растворенного вещества мало по сравнению с числом моль растворителя, т.е. $n \ll N$, то уравнение (1.6) можно написать так:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{N}. \quad (1.7)$$

Уравнения (1.4) – (1.7) справедливы только для разбавленных растворов нелетучих веществ неэлектролитов. С увеличением концентрации раствора наблюдается отклонение от закона Рауля и тем больше, чем выше концентрация раствора.

При диссоциации молекул растворенного вещества, если раствор сильно разбавлен, закон Рауля для электролитов принимает вид:

$$\Delta P = P_0 \cdot \frac{i \cdot n}{N + i \cdot n}; \quad \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{i \cdot n}{N + i \cdot n}; \quad \frac{\Delta P}{P_0} = i \cdot \frac{n}{N}, \quad (1.8)$$

где коэффициент i показывает, во сколько раз возросло число моль частиц вследствие диссоциации, и называется коэффициентом Вант-Гоффа или изотоническим коэффициентом.

Закон Рауля используют для определения молярной (M) и относительной молекулярной (M_r) массы вещества.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 3. Вычислить давление пара раствора, содержащего 45 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 720 г воды при 25 °С. Давление пара воды при 25 °С составляет 3167 кПа.

Решение. Согласно формуле (1.4) получим:

$$P = P_0 \frac{N}{N + n}; \quad P = 3167 \cdot \frac{\frac{720}{18}}{\frac{720}{18} + \frac{45}{180}} = 3167 \cdot \frac{40}{40,25} = 3145 \text{ кПа.}$$



ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Растворы кипят при температуре, превышающей температуру кипения чистых растворителей, и кристаллизуются (замерзают) при температуре, лежащей ниже температуры кристаллизации чистых растворителей.

Если приготовить раствор из 1000 г растворителя и 1 моль неэлектролита (моляльный раствор), то у такого раствора повысится температура кипения по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Это повышение температуры кипения называется молярным повышением температуры кипения растворителя или его эбуллиоскопической константой. Эбуллиоскопическая константа, обозначаемая символом $K_{\text{Э}}$, для воды равна $0,52 \text{ кг} \cdot ^\circ\text{C}/\text{моль}$. Это значит, что растворы, содержащие по 1 моль неэлектролита на 1000 г воды, будут кипеть при температуре $100,52 \text{ }^\circ\text{C}$.

Подобные растворы кристаллизуются при температуре, которая ниже температуры кристаллизации чистых растворителей. Это понижение температуры кристаллизации называется молярным понижением температуры кристаллизации растворителя или его криоскопической константой. Криоскопическая константа, обозначаемая символом $K_{\text{К}}$, для воды равна $1,86 \text{ кг} \cdot ^\circ\text{C}/\text{моль}$. Это значит, что растворы, содержащие по 1 моль любого неэлектролита на 1000 г воды, кристаллизуются при температуре $(-1,86 \text{ }^\circ\text{C})$.

Константы $K_{\text{Э}}$ и $K_{\text{К}}$ зависят от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества. Значения этих констант приведены в таблице А.12.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов неэлектролитов подчиняется закону Рауля:

повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип.}}$) и понижение температуры кристаллизации или замерзания ($\Delta t_{\text{зам.}}$) раствора прямо пропорционально моляльной концентрации раствора.

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{Э}} \cdot C_m, \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{К}} \cdot C_m, \quad (1.9)$$

где $K_{\text{Э}}$ и $K_{\text{К}}$ – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы растворителя, $\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}/\text{моль}$;



C_m – моляльная концентрация, т.е. число моль растворенного вещества в 1000 г растворителя.

При моляльной концентрации, равной 1 моль/кг, повышение температуры кипения раствора равно эбуллиоскопической константе, а понижение температуры замерзания – криоскопической константе растворителя:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{Э}}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{К}}. \quad (1.10)$$

Следовательно, константы $K_{\text{Э}}$ и $K_{\text{К}}$ численно равны повышению температуры кипения и понижению температуры замерзания растворов, содержащих 1 моль вещества в 1000 г растворителя, при условии, что растворы этой концентрации обладают свойствами идеального раствора, а растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует.

Принимая во внимание, что моляльная концентрация раствора равна:

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (1.11)$$

формулы (1,9) для неэлектролитов будут иметь вид:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{Э}} \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-рителя}}}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{К}} \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-рителя}}}, \quad (1.12)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{р-рителя}}$ – масса растворителя, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Температуру кипения и замерзания растворов можно рассчитать по формулам:

$$t_{\text{кип. р-ра}} = t_{\text{кип. р-рителя}} + \Delta t_{\text{кип.}}; \quad t_{\text{зам. р-ра}} = t_{\text{зам. р-рителя}} - \Delta t_{\text{зам.}}. \quad (1.13)$$

Соотношения (1.12) используют для определения молярной (M) и относительной молекулярной массы (M_r) растворенного вещества по эбуллиоскопическому или криоскопическому методам.

Суть метода. Выбирают подходящий растворитель с известной криоскопической или эбуллиоскопической константой. Измеряют температуру замерзания или кипения раствора, а затем



определяют понижение температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам}}$ или повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ раствора, используя формулы (1.13). Расчет молярной массы, а затем относительной молекулярной массы вещества производят, используя формулы (1.12):

$$M = K_{\text{Э}} \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-рителья}}}; \quad M = K_{\text{К}} \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-рителья}}}. \quad (1.14)$$

Молярная масса (M) численно равна относительной молекулярной массе вещества (M_r). Чаще всего используется криоскопический метод определения относительной молекулярной массы вещества, так как легко измерить точную температуру замерзания раствора.

Для растворов электролитов уравнения (1.9) применяют в такой форме:

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{Э}} \cdot C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{К}} \cdot C_m, \quad (1.15)$$

i – изотонический коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 4. Вычислить температуру кипения и температуру замерзания 4,6 %-ного раствора глицерина в воде. Молярная масса глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ равна 92 г/моль.

Решение. Раствор содержит 4,6 г глицерина в 95,4 г воды. Пользуясь формулами (1.12), получим:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{Э}} \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad \Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot \frac{4,6 \cdot 1000}{92 \cdot 95,4} = 0,27^\circ\text{C},$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{К}} \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad \Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot \frac{4,6 \cdot 1000}{92 \cdot 95,4} = 0,975^\circ\text{C}.$$

Искомые величины $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{зам}}$ раствора определим по формулам (1.13):

$$t_{\text{кип. р-ра}} = t_{\text{кип. Н}_2\text{О}} + \Delta t_{\text{кип.}}; \quad t_{\text{кип. р-ра}} = 100 + 0,27 = 100,27^\circ\text{C}.$$

$$t_{\text{зам. р-ра}} = t_{\text{зам. Н}_2\text{О}} - \Delta t_{\text{зам.}}; \quad t_{\text{зам. р-ра}} = 0 - 0,975 = -0,975^\circ\text{C}.$$



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие физико-химические свойства разбавленных растворов неэлектролитов можно назвать общими свойствами? Чем это определяется и от чего зависят эти свойства?

2. Какие мембраны называют полупроницаемыми перегородками? В каких системах и как они действуют?

3. При каких условиях в системе из двух растворов возникает осмос? Чем определяется его интенсивность и направление; что приводит систему в осмотическое равновесие? Какое значение имеет осмос в природе?

4. Что называют осмотическим давлением? Какие существуют приборы для определения осмотического давления?

5. От каких факторов зависит осмотическое давление, и каким уравнением эта зависимость выражается?

6. Математическим выражением каких законов для газов являются уравнения: $pV = \text{const}$ при постоянной температуре и $p/T = \text{const}$ при постоянном объеме? Применимы ли они так же, как и объединяющее их уравнение (какое?), для расчетов осмотического давления?

7. В каких случаях растворы неэлектролитов при одной и той же температуре имеют одинаковое осмотическое давление? Как называют такие растворы?

8. Какой раствор по отношению к другому называют:
а) гипертоническим, б) гипотоническим? В сторону какого из них должен быть направлен осмос?

9. В концентрированном растворе NaCl красные кровяные шарики сморщиваются (плазмолиз), а в воде или сильно разбавленном растворе NaCl набухают (гемолиз). Объясните эти явления.

10. Поглощение воды растениями за счет осмоса создает внутри клеток осмотическое давление, которое делает растительные ткани упругими (тургор). При каких условиях эта упругость начинает снижаться и растение вянет? Что восстанавливает тургор?

11. Почему водный раствор, в котором массовая доля NaCl составляет 0,86 %, называется физиологическим? Чему он изотоничен? Как объяснить, что раны предпочтительнее промывать не водой, а таким раствором?

12. Почему в речной воде глаза «режет», а в морской воде это ощущение отсутствует?



13. Чем объяснить, что осмотическое давление оказывается особенно высоким у семян и растений засушливых зон и сравнительно низким у болотных растений?

14. В каких случаях пар называют насыщенным? Покажите схемой равновесие, существующее между водой и ее насыщенным паром. В какую сторону оно смещается при повышении температуры и как изменяется при растворении нелетучего вещества? Объясните.

15. Дайте формулировку и математическое выражение закона Рауля. При каких условиях формула может быть упрощена?

16. Чем определяются температуры кипения и замерзания растворов? Как связаны эти величины для растворов нелетучих веществ с понижением давления их насыщенного пара по сравнению с чистым растворителем?

17. Какие два следствия вытекают из закона Рауля, определяющие температуры кипения и замерзания растворов нелетучих веществ?

18. Что называют криоскопической и эбуллиоскопической константами? Зависят ли они от природы растворенного вещества и природы растворителя?

19. Какие графики указывают на то, что $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{зам}}$ растворов нелетучих веществ не могут совпадать с теми же величинами для чистого растворителя?

20. Исходя из математического выражения закона Рауля, покажите причину того, что кривые зависимости давления пара от температуры для чистого растворителя и раствора нелетучего вещества постепенно расходятся (увеличивается ΔP).

21. При одинаковой ли температуре: а) закипает вода на уровне моря и на высокогорной вершине, б) замерзает речная и морская вода? Почему обледенелые тротуары посыпают солью и охлаждающие смеси готовят из снега и соли?

22. Если вынуть кусочек льда, образовавшегося в растворе хлорида натрия, и растопить его, то будет ли этот расплав отличаться от исходного раствора по содержанию соли?

ЗАДАЧИ

1. Чему равно при 0°C осмотическое давление раствора, содержащего растворенный неэлектролит количеством вещества 1 моль в растворе объемом $22,69 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$? В каком объеме раствора должно содержаться это количество вещества, если осмо-



тическое давление раствора при той же температуре равно 2269 кПа?

2. Каким должно быть соотношение между числом растворенных частиц в двух растворах неэлектролитов, взятых в равных объемах и при одной температуре, если их осмотические давления относятся друг к другу как: 1:1; 1:150; 1:1000?

3. Чему равно при 0 °С осмотическое давление растворов неэлектролита молярных концентраций: 0,1; 0,8; 0,025 моль/л?

4. Чему равно осмотическое давление раствора неэлектролита при 27 °С, если для него объем и количество вещества соответственно равны: 0,5 л и 0,16 моль; 125 мл и 0,05 моль?

5. Чему равно при 27 °С осмотическое давление раствора, взятого объемом 1 л и содержащего этиловый спирт массой 23 г или глюкозу $C_6H_{12}O_6$ массой 36 г?

6. Чему равно при 17 °С осмотическое давление раствора глюкозы, в котором ее массовая доля составляет 10 % ($\rho=1,0377$ г/мл)?

7. Каким будет при 0 °С осмотическое давление раствора, содержащего сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ массой 25,2 г в растворе 200 мл?

8. При 20 °С плотность раствора, в котором массовая доля сахарозы составляет 17 %, равна 1,067 г/мл. Какое осмотическое давление имеет этот раствор при той же температуре?

9. При данной температуре раствор имеет осмотическое давление, равное 1,6 МПа. В каком объемном отношении он должен быть смешан с водой для получения раствора с осмотическим давлением 0,4 МПа ?

10. Осмотическое давление раствора мочевины $CO(NH_2)_2$ при 0 °С равно $6,8 \cdot 10^5$ Па. Найдите ее массу в этом растворе объемом 1 л.

11. Чему равна молярная концентрация раствора неэлектролита, если при 17 °С его осмотическое давление составляет 1204,5 Па?

12. Какая масса сахарозы находится в растворе объемом 200 мл, если осмотическое давление этого раствора при 0 °С равно $6,61 \cdot 10^5$ Па?

13. Чему равна массовая доля сахарозы в растворе с осмотическим давлением $0,637 \cdot 10^5$ Па при 6,8 °С?

14. Масса анилина $C_6H_5NH_2$ в растворе объемом 1 л составляет 9,30 г. Если этот раствор при 18 °С изотоничен с раствором метилового спирта, то чему равна масса CH_3OH в растворе объемом 1 л?



15. Будут ли при одной и той же температуре изотоническими водные растворы сахарозы и глицерина $C_3H_5(OH)_3$, в которых их массовые доли: а) одинаковые и равны 1 %; б) неодинаковые и составляют 1 % для сахарозы и 0,27 % для глицерина? (для раствора $\rho = 1$ г/мл).

16. Какова молярная концентрация раствора, объем которого равен 3 л, а осмотическое давление при 10 °С составляет 0,12 МПа?

17. Сколько воды надо прибавить к 5 л раствора сахара, чтобы понизить его осмотическое давление с $10,13 \cdot 10^5$ Па до $1,013 \cdot 10^5$ Па?

18. Осмотическое давление в организме млекопитающих колеблется от 669 до 810 кПа. Какой должна быть молярная концентрация раствора, чтобы при 20 °С осмотическое давление было равно его максимальному значению?

19. Осмотическое давление клеточного сока наземных органов болотных растений при 20 °С колеблется от $2,026 \cdot 10^5$ до $16,2 \cdot 10^5$ Па, а степных – от $8,104 \cdot 10^5$ до $40,52 \cdot 10^5$ Па. Какой молярной концентрации раствора соответствует минимальное значение осмотического давления для болотных растений и максимальное для степных? В каком молярном соотношении находятся эти концентрации?

20. Растворением анилина $C_6H_5NH_2$ массой 46,5 г в воде был получен раствор объемом 5 л. Какое осмотическое давление имеет этот раствор при 0 °С, и до какой температуры его надо нагреть, чтобы оно повысилось на $0,615 \cdot 10^5$ Па?

21. Во сколько раз повысится осмотическое давление раствора концентрации 0,1 моль/л при нагревании от 7 до 47 °С?

22. Неэлектролит массой 11,5 г содержится в растворе объемом 250 мл. Осмотическое давление этого раствора при 17 °С равно $12,04 \cdot 10^5$ Па. Найдите по этим данным относительную молекулярную массу неэлектролита (Мг).

23. Раствор объемом 2 л содержит неэлектролит массой 8 г при 27 °С и его осмотическое давление равно 526,76 гПа. Найдите Мг растворенного вещества.

24. Вещество массой 0,18 г находится в 50 мл раствора. Осмотическое давление раствора при 0 °С равно 45,38 кПа. Найдите значение Мг для растворенного вещества.

25. Напишите формулы веществ: сахарозы, этилового спирта, формальдегида, глюкозы и глицерина в порядке возрастания при одной и той же температуре осмотического давления их



растворов, имеющих одну и ту же массовую концентрацию растворенного вещества (г/л).

26. Методом измерения осмотического давления растворов было установлено значение M_r гемоглобина 68000. В одном из опытов при 4 °С осмотическое давление раствора, содержащего гемоглобин массой 40 г в растворе объемом 0,5 л, оказалось равным 2634 Па. Какое значение M_r гемоглобина было найдено в этом опыте?

27. Чему равно давление пара раствора, содержащего:

а) сахарозу количеством вещества 0,1 моль в воде массой 450 г; б) 2,4 г мочевины в воде массой 90 г; в) глюкозу массой 27 г в 360 мл воды? Давление пара чистой воды при той же температуре равно 157,3 гПа.

28. Каким будет давление пара раствора при 65 °С, если он содержит сахарозу массой 13,68 г и воду массой 90 г, давление водяного пара при этой температуре равно 250 гПа.

29. Определите соотношения числа моль растворенного вещества и растворителя в водном растворе неэлектролита, давление насыщенного пара которого при 100 °С равно 957 гПа. Давление пара чистой воды при этой температуре составляет 1013,25 гПа.

30. Каково давление пара при 100 °С раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в котором ее массовая доля составляет 10 %. Давление пара воды при 100 °С равно $1,013 \cdot 10^5$ Па.

31. Давление водяного пара при 70 °С равно 31,173 гПа. Найти понижение давления пара для раствора глюкозы, в котором ее массовая доля составляет 11,86 %.

32. При 25 °С давление пара воды равно 31,68 гПа. Найдите массу глюкозы, которую надо растворить в воде массой 540 г, чтобы понизить давление пара на 8 гПа.

33. При 10 °С давление водяного пара составляет 1227,8 Па. Для того, чтобы понизить давление пара до 1200 Па, в воде какой массы надо растворить CH_3OH массой 16 г?

34. Давление пара раствора, содержащего растворенное вещество количеством 0,05 моль и воду массой 90 г равно 52,67 гПа при 34 °С. Чему равно давление пара чистой воды при этой температуре?

35. Чему равно значение M_r растворенного вещества, если оно массой 3,52 г образует с 25,2 г воды раствор, давление пара которого при 70 °С равно 30,728 кПа? При той же температуре давление водяного пара составляет 31,157 кПа.



36. После растворения в воде нелетучего неэлектролита давление пара воды при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ понизилось от 47375 до 33310 Па. Найдите отношение количества вещества воды и растворенного неэлектролита в этом растворе.

37. В ацетоне $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ массой 50 г растворен неэлектролит массой 5,25 г. Давление пара полученного раствора равно 21854 Па, а для ацетона при той же температуре 23939 Па. Вычислите значение M_r растворенного вещества.

38. Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ массой 3,1 г растворен в 40,2 г эфира. Давление пара полученного раствора равно 813,9 гПа вместо 863,8 гПа для чистого эфира при той же температуре. Найдите относительную молекулярную массу эфира.

39. При какой температуре кипят и замерзают водные растворы неэлектролитов, моляльность которых равна 1 моль/кг?

40. При какой температуре должны замерзать растворы, приготовленные растворением в воде объемом 200 мл: а) сахарозы массой 20,52г; б) глюкозы массой 14,4г; в) мочевины массой 3г?

41. Какую массу сахарозы надо растворить в воде объемом 100 мл, чтобы: понизить температуру ее замерзания на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$; повысить температуру кипения на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$?

42. При какой температуре должен кипеть и замерзать водный раствор, в котором массовая доля сахарозы равна: а) 1 %; б) 50 %?

43. На сколько градусов: а) понизится температура замерзания, если в бензоле массой 100 г растворить нафталин C_{10}H_8 массой 4 г; б) повысится температура кипения, если в воде объемом 1 л растворить глюкозу массой 90 г (для бензола $K_K = 5,1$)?

44. Какой раствор, приготовленный из 1 кг воды, замерзает при более низкой температуре: содержащий сахарозу или глицерин массой по 10 г?

45. При растворении 1 г вещества в воде массой 50 г получается раствор, не проводящий электрический ток и замерзающий при температуре $(-0,81\text{ }^{\circ}\text{C})$. Найдите молярную массу растворенного вещества.

46. Раствор, содержащий глицерин массой 13,8 г в воде объемом 1 л, замерзает при $(-0,279\text{ }^{\circ}\text{C})$. Найдите относительную молекулярную массу (M_r) глицерина.

47. Найдите относительную молекулярную массу неэлектролита, если: а) водный раствор, в котором его массовая доля составляет 10 %, замерзает при $(-1,15\text{ }^{\circ}\text{C})$; б) раствор, содержащий



неэлектролит массой 0,1 г в воде объемом 10 мл, замерзает при $(-0,547\text{ }^{\circ}\text{C})$.

48. Навески двух неэлектролитов одинаковой массы по 0,1 г были растворены в разных растворителях – бензоле ($K_K = 5,1$) и камфоре ($K_K = 40,0$), взятых массой по 20 г. Для полученных растворов понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{зам}}$) оказалось одинаковым и равным $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Какая из величин, характеризующих растворенные вещества, может быть найдена по этим данным? Во сколько раз одна из них больше другой, и можно ли это отношение установить без вычислений значений самих величин?

49. Для раствора, приготовленного из камфоры массой 0,04 г и бензола массой 20 г, понижение температуры замерзания составляет $0,067\text{ }^{\circ}\text{C}$. По этим данным вычислите относительную молекулярную массу (M_r) камфоры (для бензола $K_K = 5,1$).

50. Раствор, содержащий неэлектролит массой 55,40 г в воде объемом 2,5 л, кипит при $100,16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чему равна относительная молекулярная масса растворенного вещества?

51. Повышение температуры кипения раствора, приготовленного из фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ массой 0,94 г и этилового спирта массой 50 г, составляет $0,232\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для спирта $K_E = 1,16$). Найдите относительную молекулярную массу (M_r) фенола.

52. При растворении хлороформа массой 15 г в диэтиловом эфире массой 400 г температура кипения последнего повысилась на $0,635\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислите значение относительной молекулярной массы (M_r) хлороформа (для эфира $K_E = 2,02$).

53. При какой температуре должен кипеть раствор, содержащий растворенный неэлектролит количеством вещества $0,062\text{ моль}$ в воде объемом 200 мл?

54. Раствор, содержащий фосфор и бензол, масса которых соответственно равна 0,1155 г и 19,03 г, замерзает при $5,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чистый бензол замерзает при $5,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для бензола $K_K = 5,1$). Определите, из скольких атомов состоит молекула фосфора.

55. Найдите молекулярную формулу серы, зная, что температура кипения чистого бензола на $0,081\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры кипения раствора, содержащего серу массой 0,81 г в бензоле массой 100 г (для бензола $K_E = 2,57$).

56. Из скольких атомов состоит молекула йода в спиртовом растворе, если температура кипения этилового спирта, равная $78,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, повышается до $78,59\text{ }^{\circ}\text{C}$ при растворении йода массой 12,7 г в спирте массой 200 г (для спирта $K_E = 1,16$)?



57. Раствор, содержащий ацетон ($t_{\text{кип}} = 56,3\text{ }^{\circ}\text{C}$) массой 100 г и глицерин массой 2,3 г, кипит при $56,73\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найдите эбуллиоскопическую константу ацетона.

58. Антифризами называют растворы с пониженной температурой замерзания, применяемые в системе охлаждения автомобилей. Широкое применение находят растворы этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. При какой температуре будет замерзать такой антифриз, если в нем объемные доли этиленгликоля и воды соответственно равны 0,4 и 0,6 (для гликоля $\rho = 1,116\text{ г/см}^3$)?

59. При какой приблизительно температуре замерзает антифриз, полученный смешением гликоля и воды в равных объемах?

60. В каких объемных отношениях надо взять воду и гликоль, чтобы приготовленный из них антифриз замерзал при $(-20\text{ }^{\circ}\text{C})$?

2. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИИ

Водные растворы электролитов, по сравнению с растворами неэлектролитов, т. е. таких веществ, как сахар, спирт, ацетон, мочеви́на, бензол и др., обладают целым рядом особенностей:

- все они проводят электрический ток, откуда и происходит их название – электролиты или проводники второго рода;

- водные растворы электролитов, по сравнению с растворами неэлектролитов той же концентрации, обладают меньшим давлением пара над раствором, кипят при более высоких температурах, а замерзают при более низких температурах, и в этом отношении они не подчиняются законам Рауля;

- водные растворы электролитов обладают более высоким осмотическим давлением, и в этом отношении они не подчиняются закону Вант-Гоффа.

Эти особенности водных растворов электролитов объясняет теория электролитической диссоциации, предложенная шведским ученым Сванте Аррениусом в 1887 г.

Основные положения теории.

1. В растворе или расплаве электролиты распадаются на ионы, происходит процесс диссоциации.



2. Количество положительных зарядов ионов равно количеству отрицательных зарядов ионов; раствор или расплав, в целом, электронейтрален.

3. Электропроводность электролитов обусловлена движением ионов. Электролиты являются проводниками второго рода.

При растворении электролита в воде происходит процесс диссоциации или процесс ионизации.

Процесс диссоциации – это процесс перехода в раствор ионов, содержащихся в составе кристаллической решетки. Диссоциация происходит при растворении веществ с ионной связью (например, KCl , $NaCl$, $Ba(NO_3)_2$ и др). Диссоциация является практически необратимым процессом.

Процесс ионизации – это процесс образования ионов при растворении веществ с полярной ковалентной связью, не имеющих свободных ионов (например, HCl , H_2S , HCN и др.).

Однако строгая граница между диссоциацией и ионизацией отсутствует, так как существует много электролитов с полярными связями, переходными от ковалентной к ионной связи. Поэтому в дальнейшем изложении мы будем пользоваться понятием ионизация при рассмотрении процессов, происходящих при растворении веществ с явно ковалентными связями, а понятием диссоциация при рассмотрении процессов, происходящих при растворении веществ с ионной связью.

Процесс ионизации является обратимым, а это значит, что в растворе наряду с ионами, присутствуют и неионизированные молекулы вещества. Между молекулами и их ионами в растворе устанавливается равновесие, которое является гомогенным равновесием, так как весь раствор состоит из гомогенной (однородной) фазы. Однако в настоящее время процесс диссоциации и процесс ионизации все чаще заменяют понятием диссоциации.

Тогда процесс диссоциации характеризуется константой равновесия, которая называется константой диссоциации электролита ($K_{дисс}$ или K). Если формулу бинарного электролита выразить в виде $KtAn$, то для диссоциации



константа диссоциации электролита будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]}, \quad (2.1)$$

где $[Kt^+]$ и $[An^-]$ – концентрации катионов и анионов, моль/л;



$[KtAn]$ – концентрация неионизированных молекул электролита, моль/л.

Константа диссоциации – есть отношение произведения концентраций ионов, на которые распадается электролит, к концентрации неионизированных молекул электролита.

Величина константы диссоциации характеризует способность электролита распасться на ионы: чем больше величина константы диссоциации, тем легче электролит диссоциирует, больше образуется ионов, и наоборот. Значения констант диссоциации электролитов приведены в таблице А.6.

Второй величиной, характеризующей распад электролита на ионы, является степень диссоциации α , которая количественно характеризует равновесное состояние электролита.

Степенью диссоциации называется число, показывающее, какая часть от общего количества молекул растворенного электролита распадается на ионы. Степень диссоциации – величина безразмерная, ее можно рассчитать по формулам

$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс.}}}{C} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{n}{N},$$

где $C_{\text{дисс.}}$ – концентрация молекул, распавшихся на ионы, моль/л;

C – начальная концентрация, моль/л;

n – число молекул, распавшихся на ионы;

N – исходное число молекул растворенного вещества.

Обычно степень диссоциации электролитов выражается в процентах (таблица А.5). По степени диссоциации все электролиты делятся на две группы: сильные электролиты и слабые электролиты (таблица А.19).

Сильные электролиты в растворах диссоциируют практически полностью ($\alpha=100\%$). К сильным электролитам относится большая часть растворимых солей, имеющих ионную кристаллическую решетку, и разбавленные водные растворы щелочей и сильных кислот. Условно к сильным электролитам относятся также электролиты, степень диссоциации которых больше 30%.

К слабым электролитам относятся кислоты, основания и соли, у которых степень диссоциации децинормальных растворов (0,1 н) не превышает 3 % (таблица А.5).

В некоторых учебниках выделяется группа электролитов средней силы, для которых степень диссоциации находится в пределах: 3 % < α < 30 %. К этой группе электролитов относятся HF, H₃PO₄, H₂SO₃, Mg(OH)₂ и другие.



Если экспериментально определить температуру замерзания раствора, то для расчета степени диссоциации можно использовать соотношение:

$$C(1 + \alpha) : 1 = t_{\text{зам}} : K_K.$$

Из формулы следует, что количество содержащихся в растворе частиц $C(1 + \alpha)$ относится к единице так же, как найденная температура замерзания ($t_{\text{зам}}$) относится к криоскопической константе растворителя (K_K).

Следовательно,

$$1 + \alpha = \frac{t_{\text{зам}}}{K_K C_m} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{t_{\text{зам}}}{K_K C_m} - 1. \quad (2.2)$$

Для перехода от массовой доли вещества к моляльной концентрации можно воспользоваться формулой:

$$C_m = \frac{w \cdot 1000}{(100 - w) \cdot M}, \quad (2.3)$$

где C_m – моляльная концентрация, моль/кг;

w – массовая доля вещества или процентная концентрация, %;

M – молярная масса вещества, г/моль.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Раствор хлорида аммония с массовой долей 1,38 % замерзает при температуре $-0,889^\circ\text{C}$. Определите степень диссоциации соли в данном растворе.

Решение. 1. Найдем моляльную концентрацию данного раствора. В 100 г раствора содержится 1,38 г хлорида аммония и 98,62 г воды. Зная, что молярная масса хлорида аммония NH_4Cl равна 53,49 г/моль, по формуле (2.3) находим моляльную концентрацию данного раствора:

$$C_m = \frac{w \cdot 1000}{(100 - w) \cdot M}; \quad C_m = \frac{1,38 \cdot 1000}{98,62 \cdot 53,49} = 0,261 \text{ моль/кг.}$$



2. Пользуясь формулой (2.2), находим степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{t_{\text{зам}}}{K_K C_m} - 1; \quad \alpha = \frac{0,889}{1,86 \cdot 0,261} - 1 = 0,8314 \text{ или } 83,14\%.$$

В настоящее время для определения степени диссоциации электролитов используют объединенный закон Рауля и Вант-Гоффа.

В 1886 г. Вант-Гофф, занимаясь изучением осмоса, установил, что в разбавленных растворах растворенное вещество находится в состоянии подобно газовому.

Закон Вант-Гоффа:

при постоянной температуре осмотическое давление ($P_{\text{осм}}$) разбавленных растворов прямо пропорционально концентрации растворенного вещества.

Осмотическое давление можно вычислить по формуле:

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T, \quad (2.4)$$

где C_M – молярная концентрация, моль/л;

R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К.

Однако для электролитов измеренное осмотическое давление ($P_{\text{осм.прак.}}$) превышает вычисленное давление по уравнению (2.4). Для таких веществ Вант-Гофф ввел поправочный множитель i , который он назвал изотоническим коэффициентом, и получил уравнение:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T. \quad (2.5)$$

Величина изотонического коэффициента (i) равна:

отношению экспериментально измеренного осмотического давления к вычисленному по основному уравнению Вант-Гоффа (2.4) для заданной концентрации раствора:

$$i = \frac{P_{\text{осм.прак.}}}{P_{\text{осм.теор.}}}.$$

Итак, изотонический коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа ($i > 1$) был введен в формулы закона Рауля для применения их к растворам электролитов.

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз экспериментально найденные величины осмотического давления



($P_{\text{осм.практ}}$), понижения давления пара над раствором ($\Delta P_{\text{практ}}$), понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{зам.практ}}$) и повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип.практ}}$) больше, чем вычисленные для того же раствора по закону Вант-Гоффа или Рауля, соответственно:

$$i = \frac{P_{\text{осм.практ}}}{P_{\text{осм.теор}}} = \frac{\Delta P_{\text{практ}}}{\Delta P_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.практ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.практ}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}}. \quad (2.6)$$

Объединенный закон Рауля и Вант-Гоффа расширяет понятие изотонического коэффициента:

изотонический коэффициент (i) равен отношению числа находящихся в растворе частиц (ионов и недиссоциированных молекул) к исходному числу молекул растворенного вещества.

На основании объединенного закона Рауля и Вант-Гоффа изотонический коэффициент (i) связан со степенью диссоциации (α) и числом ионов (n), на которое распадается молекула электролита, следующим соотношением:

$$i = 1 + \alpha (n - 1),$$

откуда

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (2.7)$$

Следовательно, для определения степени диссоциации необходимо экспериментально определить величину изотонического коэффициента по осмотическому давлению раствора, по понижению температуры замерзания или по повышению температуры кипения раствора, а затем вычислить α по формуле (2.7).

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 2. Осмотическое давление 0,691 %-ного раствора карбоната калия при 0°C равно $2,7256 \cdot 10^5$ Па (или 2,69 атм). Вычислите кажущуюся степень диссоциации карбоната калия в данном растворе.

Решение. 1. Пользуясь формулой (2.3), найдем моляльную концентрацию данного раствора:



$$C_m = \frac{w \cdot 1000}{(100 - w) \cdot M}; \quad C_m = \frac{0,691 \cdot 1000}{99,309 \cdot 138,2} = 0,05 \text{ моль/кг},$$

где 138,2 г/моль – молярная масса карбоната калия.

2. Пренебрегая незначительной разницей плотности разбавленного раствора и воды, моляльную концентрацию заменяем молярной.

По закону Вант-Гоффа вычислим величину осмотического давления, используя формулу (2.4):

$$P_{\text{осм}} = C_M RT; \quad P_{\text{осм.теор}} = 0,05 \cdot 8,31 \cdot 273,15 = 113,5 \text{ кПа}.$$

3. Зная экспериментально найденную и теоретически вычисленную величину осмотического давления, найдем величину изотонического коэффициента по формуле (2.6):

$$i = \frac{P_{\text{осм.практ}}}{P_{\text{осм.теор}}}; \quad i = \frac{272,56}{113,5} = 2,4.$$

4. Пользуясь формулой (2.7), находим величину кажущейся степени диссоциации карбоната калия в данном растворе:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}; \quad \alpha = \frac{2,4 - 1}{3 - 1} = 0,70.$$

Задача 3. Раствор, содержащий 8 г сульфата алюминия в 25 г воды, замерзает при температуре $-4,46^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации, концентрацию ионов и недиссоциированных молекул сульфата алюминия в данном растворе.

Решение. 1. Найдем моляльную концентрацию данного раствора по формуле (1.11).

В 25 г воды содержится 8 г соли. Молярная масса сульфата алюминия равна 342 г/моль. Следовательно, моляльная концентрация данного раствора составляет:

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}; \quad C_m = \frac{8 \cdot 1000}{342 \cdot 25} = 0,936 \text{ моль/кг}.$$



2. Вычислим понижение температуры замерзания данного раствора по формуле (1.9):

$$\Delta t_{\text{зам.теор}} = K_{\text{к}} C_m,$$

где $K_{\text{к}}$ – криоскопическая константа воды, равная $1,86 \text{ кг} \cdot ^\circ\text{C} / \text{моль}$;

C_m – моляльная концентрация раствора, моль/кг.

Следовательно, для данного раствора:

$$\Delta t_{\text{зам.теор}} = 1,86 \cdot 0,936 = 1,74^\circ\text{C}.$$

3. Зная $\Delta t_{\text{зам.практ}}$ и $\Delta t_{\text{зам.теор}}$, найдем величину изотонического коэффициента (i) по формуле (2.6):

$$i = \frac{\Delta t_{\text{зам.практ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}}; \quad i = \frac{4,46}{1,74} = 2,56.$$

4. Пользуясь формулой (2.7), находим величину кажущейся степени диссоциации сульфата алюминия:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}; \quad \alpha = \frac{2,56-1}{5-1} = 0,39.$$

5. Концентрация ионов в растворе вычисляется по формуле

$$C_{\text{иона}} = \alpha \cdot C \cdot n, \quad (2.8)$$

где α – степень диссоциации или ионизации;

C – молярная концентрация электролита, моль/л;

n – число данного вида ионов, образующихся при диссоциации или ионизации молекулы.

Следовательно,

$$[\text{Al}^{3+}] = 0,39 \cdot 0,936 \cdot 2 = 0,730 \text{ моль/л};$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,39 \cdot 0,936 \cdot 3 = 1,095 \text{ моль/л}.$$

6. Концентрация недиссоциированных молекул будет равна:

$$C_{\text{недисс}} = C - \alpha \cdot C. \quad (2.9)$$

$$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 0,936 - 0,39 \cdot 0,936 = 0,571 \text{ моль/л}.$$



Задача 4. Раствор хлорида магния, содержащий 3,371 г соли в 100 г воды, кипит при температуре на $0,416^\circ\text{C}$ выше, чем чистая вода. Определите кажущуюся степень диссоциации хлорида магния в данном растворе.

Решение. 1. Найдем моляльную концентрацию данного раствора хлорида магния.

В 100 г воды содержится 3,371 г соли, а молярная масса хлорида магния равна $95,21$ г/моль. Следовательно, моляльная концентрация раствора соли равна:

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}; \quad C_m = \frac{3,371 \cdot 1000}{95,21 \cdot 100} = 0,3646 \text{ моль/кг.}$$

2. Находим $\Delta t_{\text{кип.теор}}$ по формуле (1.9):

$$\Delta t_{\text{кип.теор}} = K_{\text{э}} C_m,$$

где $K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая константа воды, равная $0,52 \text{ кг} \cdot ^\circ\text{C}/\text{моль}$;

C_m – моляльная концентрация раствора, моль/кг.
Следовательно,

$$\Delta t_{\text{кип.теор}} = 0,52 \cdot 0,3646 = 0,1896^\circ\text{C}.$$

3. Зная практически найденную и теоретически вычисленную величину повышения температуры кипения раствора, находим изотонический коэффициент (i) по формуле (2.6):

$$i = \frac{\Delta t_{\text{кип.практ}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}}; \quad i = \frac{0,416}{0,1896} = 2,19.$$

4. Пользуясь формулой (2.7), находим величину кажущейся степени диссоциации хлорида магния:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}; \quad \alpha = \frac{2,19 - 1}{3 - 1} = 0,595 \text{ или } 59,5 \%.$$

Метод определения степени ионизации (диссоциации) по электропроводности

При определении степени ионизации (диссоциации) по измерению электропроводности раствора пользуются формулой, введенной С. Аррениусом:



$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}, \quad (2.10)$$

где α – степень ионизации или диссоциации;

$\square\square\lambda_v$ – эквивалентная электропроводность при данном разбав-

лении раствора, $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.

$\square\square\square\square\square\lambda_\infty$ – эквивалентная электропроводность при очень большом

или, как говорят, бесконечном разбавлении раствора, $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.

Чтобы понять формулу (2.10) и научиться ею пользоваться, рассмотрим более детально понятие “электропроводность” и способы ее выражения.

Электропроводность (G) – это способность электролита проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Электропроводность – величина, обратная электрическому сопротивлению R :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}; \quad G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}; \quad G = \chi \cdot \frac{S}{l},$$

где ρ – удельное сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{м}$;

$\chi = \frac{1}{\rho}$ – удельная электропроводность, $\text{См}/\text{м}$;

S – сечение проводника, м^2 ;

l – длина проводника, м .

Обозначение единицы измерения электропроводности:

$$\frac{1}{\text{Ом}} = \text{См} \text{ (сименс)}.$$

Удельное сопротивление (ρ) – это сопротивление проводника, имеющего длину 1 м и поперечное сечение 1 м^2 .

Однако в электрохимии вместо удельного сопротивления пользуются удельной электропроводностью χ (каппа).

Удельная электропроводность (χ) – это проводимость столбика раствора, помещенного между электродами, расположен-



ными на расстоянии 1 м и площадью 1 м², т.е. это электрическая проводимость 1 м³ раствора.

Удельная электропроводность – это величина, обратная удельному сопротивлению

$$\chi = \frac{1}{\rho},$$

имеет единицу измерения Ом⁻¹·м⁻¹ = См/м.

Рассмотрим физический смысл удельной электропроводности:

χ численно равна силе тока, создаваемого ионами, имеющимися в 1 м³ раствора, через площадку в 1 м² при напряжении 1 В.

Удельная электропроводность раствора тем выше, чем больше концентрация ионов и их абсолютные скорости движения:

$$\chi = C \cdot \alpha \cdot F (U_{\text{Кт}} + U_{\text{Ан}}) \cdot 10^3, \quad (2.11)$$

где C – концентрация молярных масс эквивалента или нормальная концентрация, моль/л или моль/дм³;

α – степень диссоциации (ионизации);

F – постоянная Фарадея, Кл/моль;

$U_{\text{Кт}}$ и $U_{\text{Ан}}$ – абсолютные скорости движения катиона и аниона, м²/(В·с).

Абсолютная скорость движения иона (U) – это расстояние в метрах, которое проходит данный ион за 1с при градиенте потенциала 1 В/м.

Скорость движения катионов и анионов зависит от природы иона, растворителя, напряженности поля и температуры.

Произведение скорости движения иона (U) в постоянном электрическом поле при градиенте потенциала 1 В/м и числа Фарадея (F) представляет эквивалентную электропроводность или подвижность иона (λ):

$$\lambda_{\text{Кт}} = U_{\text{Кт}} \cdot F; \quad \lambda_{\text{Ан}} = U_{\text{Ан}} \cdot F,$$

имеет единицу измерения $\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$.

Тогда формулу (2.11) можно представить в таком виде:

$$\chi = C \cdot \alpha (\lambda_{\text{Кт}} + \lambda_{\text{Ан}}) \cdot 10^3. \quad (2.12)$$



Удельная электропроводность зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры и концентрации ионов в растворе.

Природа электролита и растворителя влияет на скорость движения ионов и степень диссоциации (ионизации). Скорость движения ионов зависит от вязкости растворителя и его сольватирующей способности (дielekтрической проницаемости ϵ).

Влияние температуры связано с изменением вязкости растворителя и степени диссоциации (ионизации) электролита. С повышением температуры вязкость растворителя уменьшается, а скорость движения ионов и удельная электропроводность возрастают. Повышение температуры на 1°C вызывает увеличение проводимости на 2–2,5 %. Поэтому для точных измерений необходимо термостатирование растворов.

Влияние концентрации. В разбавленных растворах сильных электролитов (HCl, KOH и др.) рост электрической проводимости с концентрацией обусловлен увеличением количества ионов. Однако в области концентрированных растворов одновременно с ростом концентрации ионов увеличиваются силы электростатического притяжения между ионами, что приводит к уменьшению скорости движения ионов. При определенном значении концентрации влияние уменьшения скорости движения ионов начинает преобладать над влиянием увеличивающейся концентрации ионов. В результате этого удельная электропроводность уменьшается.

В растворах слабых электролитов (CH_3COOH) в связи с малой концентрацией ионов силы электростатического взаимодействия незначительны. Скорость движения ионов практически не зависит от концентрации. Поэтому согласно формуле (2.12), электропроводность определяется фактически произведением $C \cdot \alpha$. В области разбавленных растворов, когда α близко к 1, небольшой рост удельной электропроводности обуславливается увеличением концентрации электролита. В концентрированных растворах степень диссоциации α уменьшается. Влияние уменьшения степени диссоциации начинает преобладать над влиянием увеличивающейся концентрации электролита, и рост удельной электропроводности замедляется. При малых значениях α удельная электропроводность может оставаться постоянной или несколько уменьшаться.

Зависимость удельной электропроводности растворов некоторых электролитов от концентрации представлена на рисунке 1.



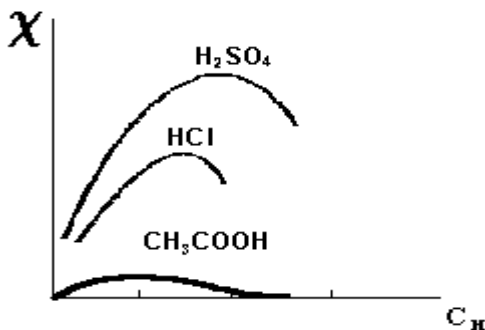


Рисунок 1 – Зависимость удельной электропроводности от концентрации сильных и слабых электролитов

Однако установить общие закономерности зависимости удельной электропроводности (χ) от концентрации раствора не удалось. Лучших результатов удалось добиться, пользуясь величиной эквивалентной электропроводности λ (лямбда), введенной Р.Э. Ленцем.

Эквивалентная электропроводность раствора (λ) представляет собой проводимость раствора, помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1м; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержалась одна молярная масса эквивалента вещества. Эквивалентная электропроводность имеет размерность $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Эквивалентная электропроводность при данном разбавлении раствора (λ_v) выражается через удельную электропроводность (χ) соотношением:

$$\lambda_v = \chi \cdot V = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C}, \quad (2.13)$$

где C – молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация, моль/л;

V – разведение, $V = \frac{1}{C} \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^3/\text{моль}$;

χ – удельная электропроводность, $\text{См}/\text{м}$.

Разведение V показывает объем раствора (м^3), в котором растворена одна молярная масса эквивалента вещества.

После подстановки (2.12) в (2.13) получим уравнение:



$$\lambda_v = \alpha (\lambda_{\text{Кл}} + \lambda_{\text{Ап}}). \quad (2.14)$$

Эквивалентная электропроводность (λ), как и удельная электропроводность (χ), зависит от природы электролита и природы растворителя, от температуры, концентрации и степени диссоциации. Механизм влияния указанных факторов на χ и λ одинаков.

Зависимость λ от концентрации сильных и слабых электролитов представлена на рисунке 2. С увеличением разбавления эквивалентная электропроводность растет и в области разбавленных растворов стремится к предельному значению λ_∞ , что показано на рисунке 3. Увеличение эквивалентной электропроводности с разбавлением раствора происходит для слабых электролитов за счет возрастания степени диссоциации, для сильных электролитов – вследствие увеличения скорости движения ионов при ослаблении сил межионного взаимодействия.

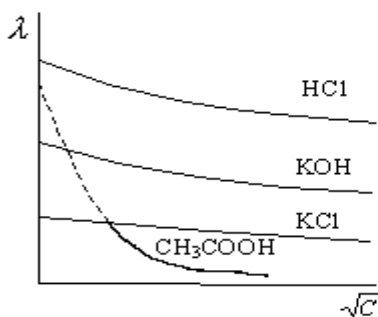


Рисунок 2 – Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации сильных и слабых электролитов

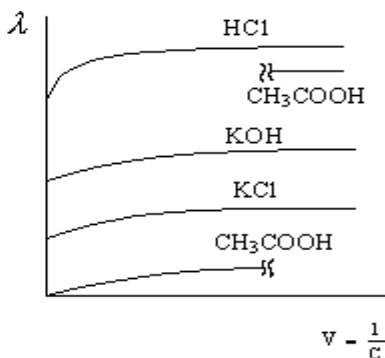


Рисунок 3 – Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления раствора

Предельная эквивалентная электропроводность (λ_∞) – это электропроводность гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами.

Согласно (2.11) и (2.13), эквивалентная электропроводность



бесконечно разбавленного раствора ($\alpha = 1$) выражается уравнением:

$$\lambda_{\infty} = F (U_{\infty Kt} + U_{\infty An}). \quad (2.15)$$

Произведения $F \cdot U_{\infty Kt}$ и $F \cdot U_{\infty An}$ обозначают символами $\lambda_{\infty Kt}$ и $\lambda_{\infty An}$ и называют предельными эквивалентными электропроводностями ионов или предельными подвижностями ионов. По подвижность ионов имеет размерность $См \cdot м^2/моль$, т.е. ту же, что и эк-вивалентная электропроводность.

Предельная подвижность иона – это количество электричества, переносимое одной молярной массой эквивалента иона в 1с в бесконечно разбавленном растворе. В соответствии с этим:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty Kt} + \lambda_{\infty An}. \quad (2.16)$$

Величина предельной эквивалентной электропроводности бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму независимых величин предельных подвижностей ионов, так как в бесконечно разбавленном растворе ионы движутся независимо один от другого.

Соотношения (2.15) и (2.16) называют законом независимого движения ионов или законом Кольрауша:

предельно разбавленному раствору, в котором все молекулы диссоциированы на ионы, соответствует наибольшее значение эквивалентной электропроводности (λ_{∞}), равное сумме эквивалентной электропроводности катионов и анионов.

Предельная подвижность ионов является специфической величиной для данного вида ионов, т.е., зависит от природы иона, природы растворителя и температуры, но не зависит от природы другого иона в данном электролите. Значения предельных подвижностей ионов даны в справочниках по химии и представлены в таблице А.7. Пользуясь известными подвижностями ионов, можно вычислить эквивалентную электропроводность электролита при бесконечном разбавлении по закону Кольрауша.

Так как эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении складывается из подвижностей катиона и аниона, то, зная λ_{∞} для некоторых электролитов, можно рассчитать λ_{∞} для данного электролита, если он состоит из тех же ионов.

Делением (2.14) на (2.16) получаем:



$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \alpha \cdot \frac{\lambda_{Kt} + \lambda_{An}}{\lambda_{\infty Kt} + \lambda_{\infty An}} = \alpha \cdot f_\lambda, \quad (2.17)$$

где f_λ - коэффициент электропроводности.

Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью, $\alpha = 1$, отношение электропроводности растворов (λ_v) к электропроводности при бесконечном разбавлении (λ_∞) равно коэффициенту электропроводности:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{\lambda_{Kt} + \lambda_{An}}{\lambda_{\infty Kt} + \lambda_{\infty An}} = f_\lambda. \quad (2.18)$$

Для слабых электролитов абсолютные скорости движения ионов в разбавленных растворах и в бесконечно разбавленных растворах близки между собой, поэтому $f_\lambda \approx 1$.

Тогда из формулы (2.17) получаем:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \alpha \quad (\text{формула Аррениуса}).$$

Отсюда следует:

степень ионизации (диссоциации) электролита равна отношению эквивалентной электропроводности при данном разбавлении (λ_v) к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении (λ_∞).

λ_v — определяется опытным путем.

λ_∞ — вычисляется по закону Кольрауша, используя значения таблицы А.7.

Уравнение Аррениуса дает возможность рассчитать кажущуюся степень диссоциации электролита по практически найденной эквивалентной электропроводности раствора при заданном разбавлении.

Необходимо отметить, что степень диссоциации сильных электролитов, определяемая рассмотренными методами, является кажущейся, а не истинной, так как согласно современным представлениям, сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы на ионы ($\alpha = 100\%$).



Вычисление константы ионизации по электропроводности

Слабые электролиты ионизируют в водных растворах по схеме:



Константу электролитической ионизации можно представить так:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (2.19)$$

По формуле Аррениуса степень ионизации (диссоциации) равна

$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. Тогда уравнение (2.19) можно написать в виде:

$$K = \frac{\lambda_v^2 C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}. \quad (2.20)$$

Уравнение (2.20) позволяет вычислить константу ионизации (диссоциации) слабого электролита по результатам измерения эквивалентной электропроводности раствора.

Определение предельной электропроводности раствора

Для сильных электролитов при нормальной концентрации ниже 10^{-2} моль/л изменение эквивалентной электропроводности подчиняется уравнению Кольрауша.

$$\lambda = \lambda_\infty - A \sqrt{C}, \quad (2.21)$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя и вязкости раствора;

C – нормальная концентрация раствора, моль/л.

В координатах $\lambda - \sqrt{C}$ этому уравнению соответствует прямая линия (рисунок 2). Отсюда, изучив экспериментально электропроводность раствора при различных концентрациях и затем построив график зависимости λ от \sqrt{C} , получаем возможность путем графической экстраполяции определить величину λ_∞ .

Для слабых электролитов не наблюдается прямолинейная зависимость λ от \sqrt{C} . Опыт показывает, что для слабых элект-



ролитов λ растет с разбавлением очень медленно и только при очень низких концентрациях она начинает быстро возрастать (рисунок 3). Из-за такого своеобразного поведения слабых электролитов для них нельзя определить λ_{∞} посредством экстраполяции опытных данных эквивалентной электропроводности. Для слабого электролита величину λ_{∞} определяют из подвижностей ионов согласно уравнению (2.16) по закону Кольрауша.

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

В растворе перенос электричества осуществляется ионами. Причем, каждый вид ионов переносит определенное количество электричества в зависимости от концентрации этих ионов в растворе, их валентности и скорости движения в электрическом поле.

Общее количество электричества (Q), прошедшее через раствор, складывается из количества электричества, перенесенного всеми ионами:

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 + \dots + q_n. \quad (2.22)$$

Доля количества электричества (q_i), перенесенного i -ми ионами, называется числом переноса i -го иона (t_i):

$$t_i = \frac{q_i}{Q}. \quad (2.23)$$

Для раствора бинарного электролита KtAn, ионизирующего по схеме:



числа переноса катионов и анионов могут быть выражены равенствами:

$$t_{Kt} = \frac{q_{Kt}}{q_{Kt} + q_{An}} \quad \text{и} \quad t_{An} = \frac{q_{An}}{q_{Kt} + q_{An}}, \quad (2.24)$$

где q_{Kt} и q_{An} – количество электричества, перенесенное катионами (Kt^+) и анионами (An^-).

Отсюда, сумма чисел переноса всех ионов равна единице:

$$t_{Kt} + t_{An} = 1 \quad (2.25)$$



Поскольку количество электричества, перенесенное ионами данного вида, пропорционально скорости их движения, то числа переноса можно определить через абсолютные скорости движения катионов (U_{Kt}) и анионов (U_{An}):

$$t_{Kt} = \frac{U_{Kt}}{U_{Kt} + U_{An}}; \quad t_{An} = \frac{U_{An}}{U_{Kt} + U_{An}} \quad (2.26)$$

или, учитывая, что

$$\lambda_{Kt} = U_{Kt} \cdot F \quad \text{и} \quad \lambda_{An} = U_{An} \cdot F,$$

числа переноса можно определить через эквивалентные электропроводности или подвижности ионов:

$$t_{Kt} = \frac{\lambda_{Kt}}{\lambda_{Kt} + \lambda_{An}}; \quad t_{An} = \frac{\lambda_{An}}{\lambda_{Kt} + \lambda_{An}}. \quad (2.27)$$

Числа переноса зависят от подвижности всех ионов в растворе, природы растворителя, концентрации, температуры. Причем, влияние изменения концентрации незначительно. При концентрации растворов ниже 0,2 н числа переноса практически остаются постоянными. Благодаря чему можно легко определить числа переноса при бесконечном разбавлении путем экстраполяции. Зная число переноса и эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении, можно рассчитать подвижность ионов, решая уравнения:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty Kt} + \lambda_{\infty An} \quad \text{и} \quad t_{\infty Kt} = \frac{\lambda_{\infty Kt}}{\lambda_{\infty Kt} + \lambda_{\infty An}}. \quad (2.28)$$

С увеличением температуры за счет неодинаковой степени дегидратации различных ионов числа переноса выравниваются и стремятся к 0,5.

Для закрепления материала и ознакомления с методикой решения задач рассмотрим некоторые примеры.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 5. Эквивалентная электропроводность (λ_v) 0,01 н раствора нитрата серебра при 25 °С равна $124,8 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Пользуясь таблицей А.7, вычислите эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении и кажущуюся степень диссоциации нитрата серебра.



Решение. 1. Пользуясь таблицей А.7 приложения, находим подвижности ионов серебра и нитрат-ионов:

$$\lambda_{\infty \text{Ag}^+} = 64 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\lambda_{\infty \text{NO}_3^-} = 74 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

По закону Кольрауша можно определить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении (формула 2.16):

$$\lambda_{\infty} \square = \lambda_{\infty \text{Ag}^+} + \lambda_{\infty \text{NO}_3^-};$$

$$\lambda_{\infty} \square = (64 + 74) \cdot 10^{-4} = 138 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

2. По формуле Аррениуса (2.10) определяем кажущуюся степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}; \quad \alpha = \frac{124,8 \cdot 10^{-4}}{138 \cdot 10^{-4}} = 0,9043 \text{ или } 90,43 \, \%.$$

Задача 6. Удельная электропроводность (χ) 5%-ного раствора нитрата серебра при 25°C равна 2,56 См/м. Вычислить эквивалентную электропроводность (λ_v) и кажущуюся степень диссоциации нитрата серебра.

Решение. 1. Для решения задачи нужно знать нормальность раствора нитрата серебра (молярную концентрацию эквивалента). Для перехода от массовой доли к нормальной концентрации обычно пользуются формулой:

$$C_H = \frac{10 \cdot \rho \cdot w}{m_{\text{э}}},$$

где ρ – плотность раствора, г/мл;

w – процентная концентрация раствора или массовая доля вещества, %;

$m_{\text{э}}$ – эквивалентная масса растворенного вещества или молярная масса эквивалента вещества, моль/л.

Пренебрегая незначительной разностью между плотностью воды и данного раствора $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx \rho_{\text{р-ра}} = 1 \text{ г/мл}$, находим

$$C_H = \frac{10 \cdot 5}{169,88} = 0,29 \text{ моль/л}.$$

2. Определяем эквивалентную электропроводность (λ_v); она вычисляется по формуле (2.13):



$$\lambda_v = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C_H}; \quad \lambda_v = \frac{2,56 \cdot 10^{-3}}{0,29} = 88,27 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}.$$

3. По таблице А.7 приложения находим подвижность ионов данной соли при бесконечном разбавлении раствора:

$$\lambda_{\infty \text{Ag}^+} = 64 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль},$$

$$\lambda_{\infty \text{NO}_3^-} = 74 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}.$$

Эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении вычисляем по формуле (2.16):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty \text{Ag}^+} + \lambda_{\infty \text{NO}_3^-}$$

$$\lambda_{\infty} = (64 + 74) \cdot 10^{-4} = 138 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}.$$

4. Зная λ_{∞} и λ_v , по формуле Аррениуса (2.10) находим кажущуюся степень диссоциации:

$$a = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}; \quad a = \frac{88,27 \cdot 10^{-4}}{138 \cdot 10^{-4}} = 0,6396 \text{ или } 63,96\%.$$

Задача 7. Эквивалентная электропроводность 0,1 н раствора LiNO_3 равна $79,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$. На каком расстоянии друг от друга должны быть расположены параллельные электроды площадью 5 м^2 , чтобы сопротивление слоя раствора, заключенного между ними, равнялось 50 Ом ?

Решение. По уравнению (2.13) находим удельную электропроводность раствора

$$\chi = \lambda_v \cdot C \cdot 10^3; \quad \chi = 79,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 \cdot 10^3 = 0,792 \text{ См/м}.$$

Так как сопротивление (R) электролита является величиной, обратной его электропроводности, то из уравнения

$$G = \chi \cdot \frac{S}{l}$$

определяем значение R:

$$R = \frac{1}{G} = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}.$$



Тогда расстояние между электродами составляет:

$$l = \chi \cdot R \cdot S;$$

$$l = 0,792 \cdot 50 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 198 \cdot 10^{-4} \text{ м или } 1,98 \text{ см.}$$

Задача 8. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора KCl равна $130,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Число переноса иона хлора равно 0,504. Определите подвижность ионов калия и хлора.

Решение. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора KCl и число переноса иона хлора могут быть выражены через искомые подвижности ионов K^+ и Cl^- следующим образом.

$$\lambda_{\infty KCl} = \lambda_{\infty K^+} + \lambda_{\infty Cl^-} \quad ;$$

$$130,1 \cdot 10^{-4} = \lambda_{\infty K^+} + \lambda_{\infty Cl^-} \quad ;$$

$$t_{\infty Cl^-} = \frac{\lambda_{\infty Cl^-}}{\lambda_{\infty K^+} + \lambda_{\infty Cl^-}} \quad ;$$

$$0,504 = \frac{\lambda_{\infty Cl^-}}{\lambda_{\infty K^+} + \lambda_{\infty Cl^-}} \quad ;$$

$$\lambda_{\infty Cl^-} = 0,504 \cdot 130,1 \cdot 10^{-4} = 65,57 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль} \quad ;$$

$$\lambda_{\infty K^+} = 130,1 \cdot 10^{-4} - 65,57 \cdot 10^{-4} = 64,53 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Задача 9. Константа диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH равна $1,54 \cdot 10^{-5}$. Определить степень диссоциации кислоты при разведении $V=1024 \text{ л/моль}$, концентрацию ионов водорода в этом растворе и эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении, если $\lambda = 41,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Решение. По известной константе диссоциации (ионизации) при концентрации, равной $\frac{1}{1024} \text{ моль/л}$, найдем степень диссоциации по уравнению:

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad ;$$



$$1,54 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{1024(1-\alpha)};$$

$$\alpha = 0,118.$$

Концентрация ионов водорода равна:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{к-ты}} \cdot \alpha;$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{1}{1024} \cdot 0,118 = 1,153 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Предельную эквивалентную электропроводность λ_{∞} найдем по уравнению Аррениуса (2.10):

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}};$$

$$\lambda_{\infty} = \frac{\lambda_v}{\alpha};$$

$$\lambda_{\infty} = \frac{41,3 \cdot 10^{-4}}{0,118} = 350 \cdot 10^{-4} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какими особенностями обладают водные растворы электролитов по сравнению с растворами неэлектролитов той же концентрации?

2. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации.

3. Что такое константа и степень диссоциации (ионизации)? Дайте определение и приведите примеры.

4. Напишите уравнения констант ионизации для веществ состава: H_2CO_3 , H_3PO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

5. Как классифицируются электролиты по степени электролитической диссоциации и по количеству ионов, образующихся при диссоциации?

6. Какими методами определяется степень диссоциации? Перечислите и покажите, какие законы лежат в основе указанных вами методов.



7. Выведите формулу для вычисления степени диссоциации на основе объединенного закона Рауля и Вант-Гоффа.

8. Какой формулой пользуются при определении степени диссоциации (ионизации) по электропроводности? Дайте вывод этой формулы.

9. Что такое эквивалентная электропроводность, и как она рассчитывается?

10. Что такое подвижность ионов, в каких единицах она выражается, и как практически используется подвижность ионов?

ЗАДАЧИ

61. Вычислите кажущуюся степень диссоциации (α), концентрацию ионов и концентрацию недиссоциированных молекул, если 0,11 %-ный раствор сульфата меди CuSO_4 замерзает при температуре $-0,019^\circ\text{C}$.

62. Вычислите кажущуюся степень диссоциации (α), концентрацию ионов и концентрацию недиссоциированных молекул, если 2,69 %-ный раствор карбоната натрия Na_2CO_3 замерзает при температуре $-1,83^\circ\text{C}$.

63. Вычислите кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе, если 0,61 %-ный раствор хлорида алюминия замерзает при температуре $-0,276^\circ\text{C}$.

64. Раствор гидроксида калия, содержащий 2,1 г щелочи в 250 г воды, замерзает при температуре $-0,519^\circ\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации гидроксида калия в данном растворе.

65. При растворении 1 моль нитрата калия в 1000 г воды температура замерзания полученного раствора понизилась до точки $-3,01^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации соли.

66. Раствор ацетата свинца, содержащий 3,909 г соли в 100 г воды, замерзает при $-0,34^\circ\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации ацетата свинца в данном растворе.

67. Раствор хлорида бария, содержащий 2,37 г соли в 100 г воды, замерзает при температуре $-0,532^\circ\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент, кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе.

68. Раствор сульфата цинка (5 %-ный) замерзает при температуре $-0,625^\circ\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент и ка-



жущуюся степень диссоциации кристаллогидрата $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в растворе.

69. Раствор хлорида кальция (2,5 %-ный) замерзает при температуре $-1,2^\circ\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли.

70. Раствор бромида натрия, содержащий 9,33 г соли и 335 г воды, замерзает при температуре $-0,944^\circ\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации бромида натрия.

71. Раствор нитрата калия, содержащий 2,789 г соли в 100 г воды, кипит при температуре $100,248^\circ\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации нитрата калия.

72. Раствор нитрата серебра (3,75 %-ный) кипит при температуре $100,197^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в данном растворе.

73. Раствор хлорида магния, содержащий 3,371 г соли в 100 г воды, кипит при температуре $100,416^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в данном растворе.

74. Раствор хлорида бария (3,28 %-ный) кипит при температуре $100,208^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации соли $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и концентрацию ионов в данном растворе.

75. Раствор хлорида калия, содержащий соль и воду в отношении 1:133, кипит при температуре $100,091^\circ\text{C}$. Определите моляльную концентрацию и кажущуюся степень диссоциации хлорида калия.

76. Раствор нитрата бария (2,63 %-ный) кипит при температуре $100,114^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе.

77. Раствор хлорида натрия, содержащий соль и воду в отношении 1,1:51, кипит при температуре $100,351^\circ\text{C}$. Вычислите моляльную концентрацию раствора, изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации.

78. Раствор сульфата натрия, содержащий 2,25 г соли в 100 г воды, кипит при температуре $100,128^\circ\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации.

79. Раствор хлорида аммония, содержащий 0,754 г соли в 100 г воды, кипит при температуре $100,128^\circ\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации.

80. Раствор нитрата лития, содержащий соль и воду в отношении 1:15,72, кипит при температуре $100,83^\circ\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации.



81. Осмотическое давление 0,1 М раствора хлорида калия при 25°C равно $4,60 \cdot 10^5$ Па. Вычислите кажущуюся степень диссоциации.

82. Осмотическое давление 3,7 %-ного раствора хлорида магния при 17°C равно $23,365 \cdot 10^5$ Па. Вычислите кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе.

83. Осмотическое давление 0,1 н раствора сульфата калия при 0°C равно $1,7421 \cdot 10^5$ Па. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации.

84. Осмотическое давление 0,05 М раствора нитрата натрия при 27°C равно $1,4613 \cdot 10^5$ Па. Вычислите кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе.

85. Осмотическое давление 0,1 М раствора хлорида алюминия при 22°C равно $4,2844 \cdot 10^5$ Па. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации.

86. Осмотическое давление 0,05 М раствора ацетата свинца при 27°C равно 2262,82 мм рт. ст. Вычислите кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе.

87. Осмотическое давление раствора хлорида бария, содержащего 10,412 г соли в 1 л при 27°C, равно 2301,08 мм рт. ст. Вычислите кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе.

88. Эквивалентная электропроводность 0,01 н раствора хлорида натрия при 25°C равна $118,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.

89. Эквивалентная электропроводность 0,05 н раствора хлорида кальция при 25°C равна $108,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.

90. Удельная электропроводность 7,5 %-ного раствора иодида калия равна 5,69 См/м. Вычислите эквивалентную электропроводность и кажущуюся степень диссоциации.

91. Удельная электропроводность 0,3 %-ного раствора уксусной кислоты равна 0,0318 См/м. Вычислите эквивалентную электропроводность и степень диссоциации.

92. Удельная электропроводность 5 %-ного раствора сульфата аммония равна 5,52 См/м. Вычислите эквивалентную электропроводность и кажущуюся степень диссоциации.

93. Чему равна электропроводность слоя 0,05 н раствора KNO_3 , заключенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 2 см и имеющими площадь 5 см² каждый,



если известно, что эквивалентная электропроводность 0,05 н раствора KNO_3 равна $109,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

94. Две медные пластины поверхностью 4 м^2 каждая расположены параллельно друг другу на расстоянии 11 см. Пространство между ними заполнено раствором CuSO_4 , содержащим 52,64 г/л соли. Эквивалентная электропроводность этого раствора равна $28,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Какое напряжение должно быть приложено к пластинам, чтобы сила тока была равна 700 А?

95. Сосуд для измерения электропроводности наполнен раствором CuSO_4 , содержащим 0,1 моль CuSO_4 в 1 л. Поверхность каждого электрода равна 4 см^2 . Расстояние между ними равно 0,7 см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 23 Ом. Определите удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

96. Сопротивление ячейки, наполненной раствором KCl с удельной электропроводностью 0,575 См/м равно 103,6 Ом. Сопротивление той же ячейки, наполненной 0,01 н раствором уксусной кислоты, равно 5771 Ом. Определите эквивалентную электропроводность 0,01 н раствора уксусной кислоты.

97. Определите λ_∞ для LiBr на основании следующих данных:

$$\lambda_\infty(\text{KBr}) = 151,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\lambda_\infty(\text{K}_2\text{SO}_4) = 153,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\lambda_\infty(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 118,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

98. При 25°C удельная электропроводность насыщенного раствора BaSO_4 равна $4,31 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$. Его эквивалентная электропроводность, практически равная электропроводности при бесконечном разведении, равна $143,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Удельная электропроводность воды равна $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$. Определите раст-воримость BaSO_4 в воде при 25°C , выразив ее в моль на литр.

99. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgNO_3 равна $133,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; число переноса ионов Ag^+ в растворе AgNO_3 равно 0,464. Вычислите подвижности и абсолютные скорости движения ионов при градиенте потенциала 1 В/см.



100. Эквивалентная электропроводность бензойной кислоты при разведении 512 л/моль равна $64,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Определите концентрацию бензойной кислоты, при которой степень диссоциации равна 0,3. Предельная эквивалентная электропроводность бензойной кислоты равна $369,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

101. Удельная электропроводность 0,05 н раствора уксусной кислоты равна $3,24 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$. Удельная электропроводность 0,0001 н раствора CH_3COONa равна $7,75 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$. Подвижности ионов водорода и натрия соответственно равны $314,9 \cdot 10^{-4}$ и $43,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Определите константу диссоциации уксусной кислоты, считая соль полностью диссоциированной.

102. Константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$. Определите концентрацию NH_4OH , при которой степень диссоциации будет равна 0,01, и эквивалентную электропроводность этого раствора, если

$$\lambda_{\infty \text{NH}_4^+} = 73,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\lambda_{\infty \text{OH}^-} = 200 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

103. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,76 \cdot 10^{-5}$. Определите для 0,1 н раствора уксусной кислоты концентрацию ионов водорода и эквивалентную электропроводность, если известно, что $\lambda_{\infty} = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

104. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты равна $1,4 \cdot 10^{-3}$. Эквивалентная электропроводность кислоты при разведении 256 л/моль равна $174,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Найдите предельную эквивалентную электропроводность хлоруксусной кислоты.

105. Эквивалентная электропроводность 0,1 н раствора NaOH при 18 °С равна $183 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Подвижности ионов Na^+ и OH^- при бесконечном разведении соответственно равны $42,5 \cdot 10^{-4}$ и $174 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Определите коэффициент электропроводности.



3. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ИОНИЗАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. СМЕЩЕНИЕ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ. ДЕЙСТВИЕ ОДНОИМЕННОГО ИОНА

Экспериментально определив степень ионизации слабого электролита, можно вычислить константу ионизации. Рассмотрим зависимость степени ионизации (α) от константы ионизации ($K_{\text{ион}}$) на примере слабого бинарного электролита $KtAn$.

В водном растворе ионизация слабого электролита $KtAn$ происходит по уравнению:



Устанавливается равновесие между ионами (Kt^+ , An^-) и реально существующими неионизирующими молекулами ($KtAn$). В таких растворах концентрации ионов сравнительно малы, что дает основание пренебречь силами их электростатического взаимодействия и принять, что свойства растворов слабых электролитов определяются только равновесием ионизации, которое в этом случае полностью подчиняется закону действия масс. Константа протекающего при этом равновесного процесса называется константой ионизации электролита ($K_{\text{ион}}$).

На основе закона действия масс можно написать выражение константы ионизации:

$$K_{\text{ион}} = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]}, \quad (3.1)$$

где $[Kt^+]$ и $[An^-]$ – концентрации катионов и анионов, моль/л;
 $[KtAn]$ – концентрация неионизированных молекул электролита, моль/л.

Следовательно, константа ионизации электролита ($K_{\text{ион}}$) представляет собой:

отношение произведения концентраций ионов в растворе слабого электролита к концентрации его неионизированной части.

Это отношение остается постоянным для раствора любой концентрации слабого электролита при одной и той же температуре.



Рассмотрим определение концентраций ионов и молекул в растворе, если общая концентрация слабого электролита составляет C моль/л, а степень его ионизации – α .



Начальная концентрация	C	–	–
Реакционный состав	αC	αC	αC
Равновесный состав	$(C - \alpha C)$	αC	αC

Концентрация ионизированного электролита определяется так:

$$\alpha = \frac{C_{\text{иониз.}}}{C}; \quad C_{\text{ион.}} = \alpha C \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов равна числу ионизированных моль электролита, т.е., $[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = \alpha C$ моль/л. Концентрацию неионизированных моль электролита получим, вычитая из общей концентрации C число распавшихся моль электролита αC :

$$[\text{KtAn}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Подставляя полученные значения концентраций ионов и молекул электролита в уравнение константы ионизации (3.1), получим:

$$K_{\text{ион}} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} \quad \text{или} \quad K_{\text{ион}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (3.2)$$

В тех случаях, когда степень ионизации $\alpha > 0,1$, а константа ионизации порядка 10^{-3} , расчет следует вести по формуле (3.2), которая приводит к квадратному уравнению:

$$C\alpha^2 + K\alpha - K = 0.$$

В тех случаях, когда степень ионизации $\alpha \leq 0,1$ можно при вычислениях, не требующих большой точности, принять, что

$$C - \alpha C \approx C \quad \text{или} \quad 1 - \alpha \approx 1.$$

Тогда из формулы (3.2) следует:

$$K = \alpha^2 C,$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (3.3)$$



Уравнение (3.3) выражает закон разбавления Оствальда в его приближенном варианте:

при постоянной температуре степень ионизации (диссоциации) слабого электролита обратно пропорциональна корню квадратному из молярной концентрации раствора.

Используя выражение (3.3), можно определить $[Kt^+]$ и $[An^-]$ без предварительного вычисления α :

$$[Kt^+] = [An^-] = \alpha C \text{ моль/л.}$$

Подставив значение α по формуле (3.3), получаем:

$$[Kt^+] = [An^-] = \sqrt{\frac{K}{C}} \cdot C = \sqrt{KC}. \quad (3.4)$$

Рассмотрим условия применения формул (3.2) и (3.3), (3.4).

1. Пусть $\alpha \leq 0,1$; тогда $\alpha^2 \leq 0,01$. Из формулы (3.3) следует, что $\alpha^2 = K/C$. Тогда получим:

$$K / C \leq 0,01 \quad \text{или} \quad C / K \geq 100.$$

Следовательно,

формулами (3.3) и (3.4) можно пользоваться для упрощенного вычисления α и $[H^+]$, если величина концентрации кислоты превышает более, чем в 100 раз величину константы ионизации, т. е. когда $C / K \geq 100$.

2. Пусть $\alpha > 0,1$, тогда получим:

$$K / C > 0,01 \quad \text{или} \quad C / K < 100.$$

Следовательно,

формулой (3.2) можно пользоваться для вычисления α и $[H^+]$, если концентрация слабого электролита меньше константы ионизации в 100 и менее число раз, т.е. когда $C / K < 100$.

Закон разбавления Оствальда является частным случаем закона действия масс применительно к равновесиям в растворах слабых электролитов. Закон устанавливает зависимость между степенью ионизации слабого электролита и концентрацией. При разбавлении раствора степень ионизации увеличивается.

Как видно из уравнения (3.3), степень ионизации зависит от величины константы ионизации электролита. При одинаковой концентрации растворов степень ионизации больше у того элек-



тролита, который характеризуется большей константой ионизации.

Константа ионизации слабого электролита есть величина постоянная при данной температуре и не зависит от концентрации электролита. Степень же ионизации, как видно из уравнения (3.3), зависит от концентрации электролита: чем больше разбавлен раствор электролита, тем больше степень его электролитической ионизации.

Константа и степень электролитической ионизации зависят от температуры. При повышении температуры усиливается ионизация электролита, поэтому константа и степень ионизации электролита увеличиваются.

Величина константы ионизации электролита и степень ионизации сильно зависят от природы растворителя. При увеличении полярности растворителя, т. е. при увеличении величины диэлектрической проницаемости, константа и степень ионизации электролита возрастают.

Значения степени ионизации электролитов приведены в таблице А.5, а констант ионизации – в таблице А.6.

Итак, зная константу электролитической ионизации, можно легко вычислить концентрацию ионов, концентрацию неионизированных молекул, степень ионизации электролита и, наоборот, по известной величине степени ионизации можно вычислить константу ионизации слабого электролита.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Вычислите концентрацию ионов NH_4^+ и OH^- в 0,1 М растворе гидроксида аммония, если $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Решение. 1. В водном растворе гидроксида аммония устанавливается равновесие:



Напишем уравнение константы ионизации гидроксида аммония:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

2. Обозначим начальную концентрацию гидроксида аммония через С, а концентрацию ионизированных молей через х. Тогда



концентрация неионизированных молей гидроксида аммония будет равна $(C - x)$. При распаде x моль/л NH_4OH образуется x моль/л ионов NH_4^+ и x моль/л ионов OH^- . Поскольку на каждый образующийся ион OH^- в растворе появляется один ион NH_4^+ , то

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \text{ моль/л, а } [\text{NH}_4\text{OH}] = (C - x) \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов и молекул (моль/л), которая устанавливается в растворе, помогает понять схема:

	$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
Начальный состав:	C	—	—
Реакционный состав:	x	x	x
Равновесный состав:	(C-x)	x	x

Подставив значения равновесных концентраций в уравнение константы ионизации, получим:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{x^2}{C - x}.$$

Так как отношение $C / K > 100$, а именно, $0,1 / 1,76 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^3$, то величина x мала по сравнению с концентрацией C и ею без заметной погрешности можно пренебречь. Поэтому:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{x^2}{C} \text{ и } x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C}.$$

Подставим в полученную формулу числовые значения:

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Задача 2. Определите степень ионизации гидроксида аммония в 0,1 М растворе.

Решение. 1. Степень ионизации слабых электролитов можно вычислить по упрощенной формуле (3.3), так как выполняется условие ее применения:

$$C / K = 0,1 / 1,76 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^3, \text{ т.е. } C / K > 100.$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C}}.$$



2. Подставив числовые значения K и C в это уравнение, получим:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,33 \cdot 10^{-2}.$$

3. Если концентрации ионов найдены предварительно (см. задачу 1), то величину α можно вычислить так:

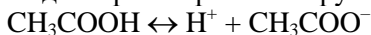
$$\alpha = \frac{C_{\text{ион}}}{C}; \quad \alpha = \frac{x}{0,1} = \frac{1,33 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ или } 1,33 \%.$$

Задача 3. Степень электролитической ионизации 0,1 н раствора уксусной кислоты равна $1,34 \cdot 10^{-2}$. Вычислите концентрации: а) ионов водорода, б) неионизированных молекул, в) константу ионизации кислоты.

Решение. 1. Нормальная концентрация одноосновной кислоты CH_3COOH равна молярной концентрации:

$$C_{\text{м}} = C_{\text{н}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Уксусная кислота в водном растворе ионизирует по уравнению:



2. Степень ионизации α равна отношению числа ионизированных молекул кислоты к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ион}}}{C} \text{ или } \alpha = \frac{x}{C},$$

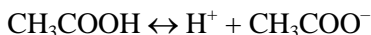
где x – концентрация ионизированных молекул кислоты, моль/л;
 C – молярная концентрация кислоты, моль/л.

3. Подставив численные значения α и C , получим:

$$1,34 \cdot 10^{-2} = \frac{x}{0,1}, \quad x = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

При ионизации x моль уксусной кислоты образуется x моль H^+ и x моль CH_3COO^- . Это помогает понять схема:





Начальн. состав: 0,1 моль/л.

Реакц. состав: x x x моль/л.

Равнов. состав: (0,1 - x) x x моль/л.

Таким образом, искомая величина концентрации ионов водорода равна:

$$x = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрация неионизированных молекул уксусной кислоты составляет:

$$C - x = 0,1 - 1,34 \cdot 10^{-3} = 9,866 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

4. Подставив вычисленные значения концентраций в уравнение константы ионизации уксусной кислоты, получим:

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

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1,34 \cdot 10^{-3} \cdot 1,34 \cdot 10^{-3}}{9,86 \cdot 10^{-2}} = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

Задача 4. Сколько воды надо прибавить к 250 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты, чтобы процент ионизированных молекул утроился?

Решение. 1. Пусть α_1 и α_2 — соответственно степени ионизации кислоты в исходном растворе (до разбавления) и конечном растворе (после разбавления).

По условию задачи $\alpha_2 / \alpha_1 = 3$. Степень ионизации уксусной кислоты CH_3COOH можно рассчитать по упрощенной формуле (3.3), так как выполняется условие ее применения:

$$C / K = 0,2 / 1,74 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^4, \text{ т.е. } C / K > 100.$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C}}.$$

Следовательно, можно написать:

$$\sqrt{\frac{K_{\text{ион}}}{C_2}} : \sqrt{\frac{K_{\text{ион}}}{C_1}} = \alpha_2 : \alpha_1 = 3 \quad \text{или} \quad \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} = 3, \quad \frac{C_1}{C_2} = 9,$$



где C_1 и C_2 – концентрации исходного и конечного растворов соответственно до разбавления и после разбавления.

Таким образом, концентрация раствора после разбавления:

$$C_2 = \frac{C_1}{9}; \quad C_2 = \frac{0,2}{9} = 0,0222 \text{ моль/л.}$$

2. Если через x обозначить объем воды в мл, который необходимо прибавить, то будем иметь следующее соотношение:

$$250 \cdot 0,2 = (250 + x) \cdot 0,0222,$$

откуда

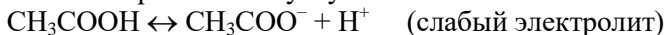
$$x = \frac{250 \cdot 0,2 - 250 \cdot 0,0222}{0,0222} = 250 \cdot (9 - 1) = 2000 \text{ мл.}$$

Следовательно, чтобы процент ионизированных молекул утроился, нужно к 250 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты добавить 2 л воды.

СМЕЩЕНИЕ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ. ДЕЙСТВИЕ ОДНОИМЕННОГО ИОНА

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов, т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита, существующее в растворе равновесие между ионами и неионизированными молекулами нарушается и согласно закону действия масс смещается в сторону образования неионизированных молекул.

Частным случаем этого положения является уменьшение ионизации слабых кислот и оснований при добавлении к кислоте или основанию соли этой же кислоты или соли этого же основания. Так, например, если к раствору уксусной кислоты прибавить какую-либо ее растворимую соль, то при этом будет введено много одноименных ацетат-ионов. Это приведет к нарушению химического равновесия уксусной кислоты:



В этом случае числитель дроби константы ионизации уксус-

ной кислоты $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ сильно увеличит-

ся, и величина дроби станет больше величины константы ионизации $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Восстановление нарушенного равно-



весия происходит в результате соединения ионов H^+ и CH_3COO^- в неионизированные молекулы CH_3COOH , т.е. происходит смещение равновесия уксусной кислоты влево.

Таким образом, введение в раствор слабого электролита (например, CH_3COOH) кого-либо сильного электролита с одноименным ионом (CH_3COONa , CH_3COONH_4 и др.) понижает степень ионизации слабого электролита. При этом концентрация ионов H^+ в растворе уксусной кислоты сильно понижается. В присутствии своей соли она ведет себя как более слабая кислота.

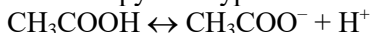
При помощи уравнения константы ионизации можно подсчитать, какое изменение концентрации того или иного иона, а также степени ионизации в растворе слабого электролита вызывает прибавление к нему определенного количества сильного электролита с одноименным ионом.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 5. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 л 0,2 М раствора уксусной кислоты прибавить 0,1 моль ацетата натрия, у которого степень ионизации при таком разбавлении составляет 80 %.

Решение.1. Определим концентрацию ионов водорода в 0,2М растворе уксусной кислоты до прибавления ацетата натрия.

Уксусная кислота ионизирует по уравнению:



По закону действия масс:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Концентрация ионов водорода может быть вычислена по упрощенной формуле (3.4), так как выполняется условие ее применения:

$$C / K = 0,2 / 1,74 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^4, \text{ т.е. } C / K > 100.$$

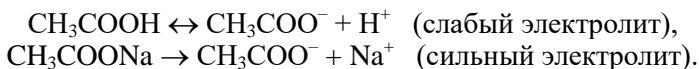
$$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH} \cdot C};$$

$$[H^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$



2. Определим концентрацию ионов H^+ после прибавления ацетата натрия.

В растворе будут иметь место следующие химические процессы:



Равновесное состояние будет характеризоваться, как и до прибавления соли, законом действия масс для реакции:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

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

Обозначим искомую концентрацию ионов водорода через x . Тогда концентрация неионизированных молекул выразится через $(0,2 - x)$. Концентрация же ионов CH_3COO^- будет слагаться из двух величин: из концентрации x , создаваемой ионизацией молекул уксусной кислоты, и концентрации ацетат-ионов, обусловленной диссоциацией прибавленной соли. Последняя может быть вычислена с учетом степени ионизации соли в $0,1$ М растворе. Она равна соответственно:

$$0,1 \cdot 0,8 = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, равновесная концентрация ацетат-ионов будет равна $(0,08 + x)$ моль/л.

Концентрацию ионов и молекул (моль/л), которая устанавливается в растворе, помогает понять схема:

	$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$			$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$	
Нач.состав:	0,2	—	—	0,08	—
Реакц.состав:	x	x	x	0,08	0,08
Равн.состав:	$(0,2-x)$	$(x+0,08)$	x	—	0,08

Подставив величины равновесных концентраций в формулу расчета константы равновесия, получим:

$$\frac{x \cdot (0,08 + x)}{0,2 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$



Расчет можно упростить, принимая во внимание то обстоятельство, что величина x мала по сравнению с 0,2 и 0,08, ею можно пренебречь, т. е. $0,2 - x \approx 0,2$ и $0,08 + x \approx 0,08$.

Тогда получим

$$\frac{x \cdot 0,08}{0,2} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

откуда

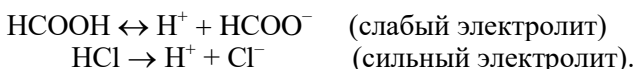
$$x = \frac{0,2 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}}{0,08} = 4,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Сравнивая концентрацию ионов водорода $[H^+]$ до и после прибавления ацетата натрия к раствору уксусной кислоты, находим, что прибавление соли вызвало уменьшение концентрации ионов водорода

$$\frac{1,87 \cdot 10^{-3}}{4,35 \cdot 10^{-5}} = 43, \text{ т.е. в } 43 \text{ раза.}$$

Задача 6. Вычислить концентрацию формиат-ионов в растворе, 1 л которого содержит 0,1 моль муравьиной кислоты и 0,01 моль хлороводородной кислоты, считая диссоциацию последней полной.

Решение. В растворе происходят процессы ионизации:



Ионизация муравьиной кислоты в присутствии сильной соляной кислоты будет подавлена введением одноименных ионов (ионов водорода). Равновесие ионизации муравьиной кислоты определяется константой ионизации, т. е.

$$K_{\text{НСООН}} = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Обозначим искомую концентрацию формиат-ионов через x . Концентрация ионов водорода складывается в данном растворе из двух величин, а именно, из x моль/л, образующихся при ионизации муравьиной кислоты, и 0,01 моль/л ионов водорода, образующихся при ионизации соляной кислоты.



Следовательно,

$$[\text{H}^+] = (0,01 + x) \text{ моль/л.}$$

Концентрацию неионизированных молекул НСООН найдем, вычитая из начальной концентрации $(0,1)$ количество моль (x) , распавшееся на ионы:

$$[\text{НСООН}] = (0,1 - x) \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов и молекул (моль/л), которая устанавливается в растворе, помогает понять схема:

	$\text{НСООН} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{НСОО}^-$			$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	
Нач.состав:	0,1	—	—	0,01	
Реакц.состав:	x	x	x	0,01	0,01
Равн.состав:	$(0,1-x)$	$(x+0,01)$	x	—	0,01

Подставив величины равновесных концентраций ионов и молекул в уравнение константы ионизации муравьиной кислоты, получим:

$$\frac{(0,01 + x) \cdot x}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Степень ионизации муравьиной кислоты мала, поэтому можно считать, что x —малая величина:

$$0,01 + x \approx 0,01, \text{ а } 0,1 - x \approx 0,1.$$

Приняв это допущение, имеем

$$\frac{0,01 \cdot x}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{откуда } x = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Искомая концентрация формиат-ионов равна $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как выражается связь между константой и степенью электролитической ионизации для слабых электролитов? Рассмотрите это на примере ионизации гидроксида аммония.

2. В каких случаях можно пользоваться упрощенной формулой для определения константы ионизации электролита по величине его степени ионизации?

3. От каких факторов зависит величина константы и степени электролитической ионизации?

4. Как изменится степень ионизации слабого электролита:
а) при нагревании раствора, б) при длительном выпаривании?

5. Как изменится степень и константа ионизации циановодородной кислоты HCN при разбавлении ее водой?

6. В чем проявляется влияние природы растворителя на величину константы и степени электролитической ионизации?

7. Каким образом можно сместить равновесие ионизации водного раствора аммиака влево (уменьшить степень ионизации)?

8. Как изменится степень ионизации слабого электролита при введении в раствор одноименных ионов?

ЗАДАЧИ

106. В некотором объеме раствора бинарного соединения, являющегося слабым электролитом, находится 40 молекул, 10 катионов и 10 анионов растворенного вещества. Какова степень его ионизации?

107. В некотором объеме раствора слабой одноосновной кислоты содержится 10^6 молекул, 10 ионов водорода и 10 ионов кислотного остатка. Какова константа ионизации кислоты?

108. Муравьиную кислоту (23 г) растворяют в 10 л воды при 20 °C. Найдено, что концентрация ионов H^+ равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите константу ионизации муравьиной кислоты.

109. Степень электролитической ионизации 0,01 н раствора уксусной кислоты равна 4,2 %. Определите концентрации ионов H^+ , ацетат-анионов, неионизированных молекул кислоты и вычислите константу ионизации.

110. Вычислите константу ионизации гидроксида аммония, если известно, что степень ионизации в 0,1 н растворе равна 1,3 %.



111. Вычислите степень ионизации 0,02 М раствора циановодородной кислоты, если константа ее ионизации равна $6,2 \cdot 10^{-10}$.

112. Кажущаяся степень диссоциации в 0,2 М растворе азотной кислоты равна 86,5 %. Вычислите концентрацию ионов водорода в этом растворе.

113. Определите степень ионизации гидроксида аммония в 0,01 н растворе, если $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

114. Вычислите степень ионизации муравьиной кислоты в 0,5н растворе, если концентрация ионов H^+ в нем равняется 0,01моль/л.

115. Для определения константы ионизации бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ был проведен следующий опыт. 1,22 г бензойной кислоты растворили в 1 л воды при 25°C . С помощью чувствительных к кислотам индикаторов было определено, что $[\text{H}^+] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Чему равна константа ионизации бензойной кислоты?

116. Уксусную кислоту (25 г) растворяют в таком количестве воды, чтобы общий объем раствора был равен 1 л. Какова молярная концентрация кислоты в растворе и степень ее ионизации, если $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$?

117. Вычислите константу ионизации азотистой кислоты, если степень ионизации 0,2 М раствора равна 4,5 %.

118. Вычислите константу ионизации циановодородной кислоты, если степень ионизации ее в 0,2 М растворе равна $6,0 \cdot 10^{-3}$ %.

119. Известно, что в 0,25 М растворе бензойной кислоты $[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите константу ионизации бензойной кислоты.

120. При какой концентрации гидроксид аммония ионизирован на 25 %, если $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$?

121. Степень электролитической ионизации 0,01 н раствора гидроксида аммония равна 4,2 %. Чему равна в этом растворе концентрация ионов OH^- , NH_4^+ , молекул NH_4OH ? Вычислите константу ионизации гидроксида аммония.

122. По данным измерения электропроводности степень ионизации 0,05 М раствора уксусной кислоты равна 1,85 %. Вычислите концентрации ионов H^+ , CH_3COO^- , молекул CH_3COOH и константу ионизации уксусной кислоты.

123. Какова концентрация циановодородной кислоты в растворе, если она ионизирована на 0,2 % ($K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$)?



124. Вычислите константу ионизации азидоводородной кислоты (HN_3), если в 2 %-ном растворе она ионизирована на 0,57 % (плотность раствора равна 1 г/см^3).

125. Вычислите константу ионизации угольной кислоты по первой ступени, если в 0,05 М растворе она ионизирована на 0,3 %.

126. В 0,1 н растворе степень ионизации уксусной кислоты равна 1,35 %, а степень ионизации соляной кислоты равна 92 %. При какой концентрации раствора степень ионизации уксусной кислоты достигнет 92 %?

127. Сколько воды нужно прибавить к 100 мл 0,1 М раствора гидроксида аммония, чтобы степень ионизации его удвоилась?

128. Вычислите концентрацию ионов водорода и степень ионизации в 0,5 М растворе уксусной кислоты, содержащем 0,01 моль/л ацетата калия.

129. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем 0,01 моль/л фтороводородной кислоты и 0,01 моль/л фторида калия.

130. Как изменится степень ионизации уксусной кислоты, если 0,1 М раствор уксусной кислоты насыщать газообразным хлороводородом до концентрации хлороводородной кислоты, равной 0,05 моль/л?

131. Чему равна концентрация ионов OH^- в 0,05 н растворе гидроксида аммония, содержащем 0,1 моль/л хлорида аммония? Степень диссоциации соли равна 75 %.

132. Как изменится степень ионизации гидроксида аммония, если к 0,2 М раствору его прибавить столько твердого гидроксида натрия, чтобы его концентрация стала равной 0,02 моль/л? Степень диссоциации гидроксида натрия считать равной 100 %.

133. Во сколько раз изменится концентрация ионов водорода в 0,05 М растворе уксусной кислоты, если к 100 мл его прибавить 0,082 г безводного ацетата натрия?

134. Как изменится степень ионизации муравьиной кислоты, если в 1 л 0,2 М раствора ее растворить 3,4 г формиата натрия?

135. Как изменится степень ионизации сероводородной кислоты по первой ступени, если 0,1 М раствор кислоты подкислить концентрированной хлороводородной кислотой до концентрации 0,001 М по хлороводородной кислоте?



4. РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. МЕЖИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. АКТИВНОСТЬ. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА

К сильным электролитам относится большая часть солей, имеющих ионную кристаллическую решетку, и разбавленные водные растворы щелочей и сильных кислот. Растворы сильных электролитов даже при относительно больших концентрациях обладают значительной электропроводностью, которая с разбавлением незначительно возрастает.

В то время, как ионизация слабых электролитов приводит к химическому равновесию и может быть охарактеризована определенной константой, диссоциация сильных электролитов, как показывает опыт, закону действия масс не подчиняется. В отличие от слабых электролитов сильные электролиты констант ионизации не имеют. Сильные электролиты в растворах диссоциированы нацело. Доказательством этого является то обстоятельство, что при оптических и спектральных исследованиях растворов сильных электролитов не обнаруживается присутствие в них недиссоциированных молекул. Кроме того, рентгенографическое исследование кристаллов показало, что в твердом состоянии сильные электролиты имеют не молекулярные, а ионные кристаллические решетки. Это обстоятельство особенно убедительно говорит в пользу гипотезы полной диссоциации сильных электролитов в растворах. Если, например, кристаллы хлорида калия построены не из молекул, а из ионов K^+ и Cl^- , то при растворении соли будут получаться тоже ионы K^+ и Cl^- , а не молекулы KCl .

Однако многочисленные опыты, например, измерение электропроводности, осмотического давления, понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения растворов, приводят к заключению о неполной диссоциации сильных электролитов. Теория сильных электролитов, введенная в науку в 1923 году Дебаем и Хюккелем, объясняет поведение растворов сильных электролитов следующим образом.

При диссоциации сильных электролитов образуется весьма много ионов, которые (особенно в более концентрированных растворах) находятся настолько близко друг к другу, что между ними должны действовать силы электростатического притяжения и отталкивания. Возникновение этих временных межиион-



ных связей и приводит к уменьшению количества свободных ионов, проводящих ток через раствор. Таким образом, величина степени диссоциации, вычисленная на основании электропроводности соответствующего раствора, представляет для сильных электролитов не истинную, а кажущуюся степень диссоциации. Это относится и к другим методам определения степени диссоциации, так как межионные силы не только понижают электропроводность растворов, но и влияют на величину осмотического давления, температуру замерзания и кипения растворов и на способность ионов к химическим взаимодействиям.

По указанным выше причинам к водным растворам сильных электролитов, а также к концентрированным водным растворам слабых электролитов нельзя применять закон действия масс в его классической форме.

АКТИВНОСТЬ. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Для учета взаимного притяжения ионов, взаимодействия растворенного вещества с растворителем и других явлений, изменяющих подвижность ионов в растворе, пользуются термином “активность”.

Активность иона (a) – это эффективная, кажущаяся концентрация его, соответственно которой он действует при химических реакциях.

Активность измеряется в тех же единицах, что и концентрация, т. е. в моль на литр раствора.

Зависимость между активностью и истинной концентрацией данного иона выражается формулой:

$$a = f \cdot C, \quad (4.1)$$

где a – активность, моль/л;

C – молярная концентрация, моль/л;

f – коэффициент активности.

Коэффициент активности (f) характеризует степень отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов. Он является величиной, отражающей все происходящие в растворе явления, вызывающие понижение подвижности ионов, а следовательно, и снижение их химической активности.

Таким образом, различают активную и аналитическую концентрацию ионов в растворе. Активной концентрацией называ-



ется концентрация свободных гидратированных ионов в растворе, вычисляемая по формуле:

$$a = f \cdot C.$$

Аналитической концентрацией называется общая молярная концентрация ионов, определяемая, например, титрованием.

Для реальных растворов вследствие сильного проявления межионных сил активность меньше молярной концентрации ионов:

$$a < C \quad \text{и} \quad f < 1.$$

По мере разбавления раствора среднее расстояние между ионами возрастает, силы межионного взаимодействия ослабевают, коэффициент активности приближается к единице, а активность — к фактической молярной концентрации:

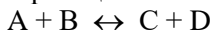
$$f \rightarrow 1 \quad \text{и} \quad a \rightarrow C.$$

При бесконечном разбавлении разноименные ионы совершенно не влияют друг на друга, в этом случае:

$$f = 1 \quad \text{и} \quad a = C.$$

Точно так же можно не считаться с межионными силами и в случае не слишком концентрированных растворов слабых электролитов, у которых только небольшая часть молекул диссоциирована на ионы. В более концентрированных растворах слабых электролитов наблюдается взаимодействие ионов, и поэтому в таких растворах закон разбавления выполняется неточно.

Согласно учению об активности в уравнение закона действия масс должны входить не концентрации ионов, а их активности. Например, для обратимой реакции



после замены молярных концентраций веществ их активностями получим:

$$K_a = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B}. \quad (4.2)$$

Точно так же в уравнении константы ионизации электролита, распадающегося по схеме:



заменим равновесные концентрации величинами активностей ионов:



$$K_a = \frac{a_{\text{Kt}^+} \cdot a_{\text{An}^-}}{a_{\text{KtAn}}} \quad (4.3)$$

В такой форме закон действия масс применим и к диссоциации сильных электролитов, а именно, в растворе всегда найдется хоть несколько ионов с противоположными зарядами, расположенными так близко один к другому, что их можно считать вновь соединившимися в недиссоциированные молекулы.

Константы электролитической ионизации веществ, определенные с помощью активности, называются истинными или термодинамическими константами ионизации (K_a).

Величины термодинамических констант не зависят от концентрации растворов и потому подчиняются закону действия масс.

Пользуясь величинами термодинамических констант (таблица А.6), можно определить активность ионов в растворе и решать ряд других задач, например, находить рН растворов и т. д.

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ, АКТИВНОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ

Понятие “активность” введено в науку для того, чтобы законы, сформулированные для идеальных систем, были применимы к реальным системам. Так, подстановка величин активности ионов вместо молярных концентраций в уравнения закона действия масс делает эти уравнения применимыми к реальным системам.

Однако при использовании уравнения, в которое входят не молярные концентрации, а активности ионов, нужно учитывать, что активность ионов зависит не только от концентрации данного электролита, но и от присутствия в растворе ионов всех других электролитов. Величина коэффициента активности понижается с возрастанием так называемой ионной силы раствора.

Ионной силой раствора (μ) называется величина электрического поля в растворе, являющаяся мерой электростатического взаимодействия между всеми ионами.



Ионная сила вычисляется по формуле, предложенной Г.Н.Льюисом и М.Ренделом в 1921 г.:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2), \quad (4.4)$$

где $C_1, C_2 \dots C_n$ – молярные концентрации отдельных ионов, моль/л;

$Z_1, Z_2 \dots Z_n$ – заряды ионов.

Неионизированные молекулы, как не имеющие зарядов, в формулу подсчета ионной силы раствора не включаются.

Ионная сила раствора равна полусумме произведений концентраций ионов на квадраты их зарядов:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2.$$

Если в растворе присутствуют два или несколько электролитов, то вычисляется общая суммарная ионная сила раствора.

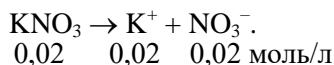
Таким образом, коэффициент активности, а значит и активность данного иона, определяется величиной заряда этого иона и зависит от ионной силы раствора в целом.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Рассмотрим несколько примеров расчета ионной силы раствора, коэффициентов активности и активностей ионов.

Задача 1. Вычислите ионную силу 0,02 М раствора нитрата калия.

Решение. Данная соль относится к числу сильных электролитов и диссоциирует полностью по уравнению:



Из одной молекулы соли образуется один ион K^+ и один ион NO_3^- . Следовательно, в растворе концентрации ионов калия и нитрат-ионов равны 0,02 моль/л.

Ионную силу раствора рассчитываем по формуле (4.4):

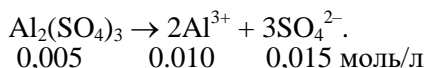


$$\mu = \frac{1}{2} (C_{K^+} \cdot Z_{K^+}^2 + C_{NO_3^-} \cdot Z_{NO_3^-}^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,02.$$

Задача 2. Вычислите ионную силу 0,005 М раствора сульфата алюминия.

Решение. Данная соль относится к числу сильных электролитов, поэтому диссоциирует полностью:



Из одной молекулы соли состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ образуются два иона Al^{3+} и три иона SO_4^{2-} . Следовательно, концентрация ионов алюминия составляет:

$$C_{\text{Al}^{3+}} = 2 \cdot 0,005 = 0,010 \text{ моль/л}, \quad Z = 3,$$

а концентрация сульфат-ионов:

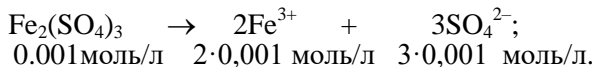
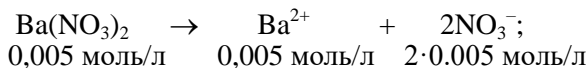
$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 3 \cdot 0,005 = 0,015 \text{ моль/л}, \quad Z = 2.$$

Ионная сила (μ) раствора равна:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,010 \cdot 3^2 + 0,015 \cdot 2^2) = 0,075.$$

Задача 3. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л раствора 0,005 моль нитрата бария и 0,001 моль сульфата железа (III).

Решение. Указанные соли относятся к числу сильных электролитов, поэтому диссоциируют полностью:



Следовательно,

$$\mu = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 2^2 + 0,010 \cdot 1^2 + 0,002 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 2^2) = 0,030.$$



С увеличением концентрации раствора при полной диссоциации молекул электролита количество ионов значительно возрастает, что приводит к увеличению ионной силы и, следовательно, к уменьшению коэффициентов активности ионов.

Коэффициент активности ионов (f) можно вычислить по приближенной формуле Дебая – Хюккеля, если ионная сила раствора находится в пределах: $10^{-3} < \mu < 10^{-1}$:

$$\lg f = -\frac{AZ^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}, \quad (4.5)$$

где A – множитель, величина которого зависит от температуры, при 20°C $A = 0,5$;

Z – заряд иона;

μ – ионная сила раствора.

Для разбавленных растворов, ионная сила которых $\mu \leq 0,01$, коэффициент активности данного иона может быть определен по упрощенной формуле:

$$\lg f = -0,5Z^2\sqrt{\mu}. \quad (4.6)$$

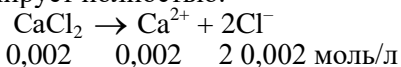
При ионной силе менее $1 \cdot 10^{-3}$ можно принять, что $f \approx 1$. Приближенные значения коэффициентов активности ионов с учетом влияния ионной силы раствора приведены в таблице А.9.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Познакомимся с методикой вычисления коэффициентов активности и активности ионов в растворе.

Задача 4. Вычислите коэффициенты активности и активности ионов в 0,002 М растворе хлорида кальция.

Решение. Хлорид кальция является сильным электролитом, в растворе диссоциирует полностью.



Вычислим ионную силу раствора хлорида кальция.

$$\mu = \frac{1}{2} (0,002 \cdot 2^2 + 0,004 \cdot 1^2) = 0,006.$$



По формуле (4.6) вычислим коэффициенты активности ионов.

$$\lg f_{\text{Ca}^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,006} = -2 \cdot 0,0775 = -0,155,$$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-0,155} = 0,70.$$

Аналогично находим коэффициент активности ионов хлора:

$$\lg f_{\text{Cl}^-} = -0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,006} = -0,0387,$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,0387} = 0,915.$$

Теперь вычислим активности ионов:

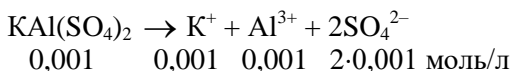
$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}}; \quad a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,70 \cdot 0,002 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-}; \quad a_{\text{Cl}^-} = 0,915 \cdot 0,004 = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Следует помнить, что при определении приближенных значений коэффициентов активностей можно пользоваться таблицей А.9.

Задача 5. Вычислите активности ионов в растворе, содержащем в 1л раствора 0,001 моль сульфата калия-алюминия.

Решение. Сульфат калия-алюминия является сильным электролитом, диссоциирует в растворе полностью:



1. Находим ионную силу данного раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 3^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot 2^2) = 0,009.$$

2. Пользуясь таблицей А.9 приложения, находим приближенные значения коэффициентов активности данных ионов. Если найденная ионная сила раствора не совпадает ни с одной из величин ионной силы, приведенных в таблице А.9, то в этом случае можно взять коэффициенты активности, соответствующие ионной силе, наиболее близкой к вычисленной для данного раствора. Так, в рассматриваемом примере ионная сила раствора равна 0,009. Наиболее близкой к ней является ионная сила 0,01. Следовательно, без большой погрешности можно взять:

$$\text{для ионов калия} \quad f_{\text{K}^+} = 0,89;$$

$$\text{для ионов алюминия} \quad f_{\text{Al}^{3+}} = 0,39;$$

$$\text{для сульфат-ионов} \quad f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,63.$$



3. Теперь вычислим активность ионов по формуле (4.1):

$$\begin{aligned} a_{K^+} &= f_{K^+} \cdot C_{K^+}; & a_{K^+} &= 0,89 \cdot 0,001 = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \\ a_{Al^{3+}} &= f_{Al^{3+}} \cdot C_{Al^{3+}}; & a_{Al^{3+}} &= 0,39 \cdot 0,001 = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \\ a_{SO_4^{2-}} &= f_{SO_4^{2-}} \cdot C_{SO_4^{2-}}; & a_{SO_4^{2-}} &= 0,63 \cdot 0,001 \cdot 2 = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

В тех случаях, когда требуются более строгие вычисления, коэффициенты активности находятся по формуле Дебая – Хюккеля или путем интерполяции по таблице А.9.

Так, пользуясь таблицей А.9 приближенных значений коэффициентов активности, находим, что f_{K^+} при ионной силе, равной 0,005, равен 0,92, а при ионной силе раствора 0,01 – соответственно 0,89. Следовательно, разности μ , равной 0,005, соответствует разность f_{K^+} , равная 0,03, а разности μ , равной 0,001, соответствует разность f_{K^+} , равная x .

Тогда

$$\begin{aligned} x &= \frac{0,03 \cdot 0,001}{0,005} = 0,006; \\ f_{K^+} &= 0,890 + 0,006 = 0,896. \end{aligned}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов меньше 100 %?

2. Что называется активностью иона, и как она связана с концентрацией сильного электролита в растворе?

3. В каких случаях при расчетах учитывается активная концентрация ионов?

4. В каких случаях коэффициент активности можно принять за единицу?

5. Что называется термодинамической константой ионизации?

6. Можно ли применять закон действия масс к процессу диссоциации сильных электролитов?

7. Что понимают под ионной силой раствора, и чем она определяется?

8. Как определяют коэффициенты активности различных ионов?



9. В каком растворе больше активность ионов водорода: в 0,1 М растворе хлороводородной кислоты или в 0,1 М растворе ее, но содержащем также нитрат натрия в количестве 0,1 моль/л?

10. В каком из растворов сильных электролитов коэффициент активности катиона больше: в 0,1 М растворе гидроксида калия или в 0,1 М растворе гидроксида кальция?

11. В чем сущность теории сильных электролитов? Покажите, на каких фактах она основана.

ЗАДАЧИ

136. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль хлорида бария и 0,1 моль нитрата калия.

137. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль хлорида кальция и 0,1 моль сульфата натрия.

138. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль азотной кислоты и 0,1 моль хлорида натрия.

139. Вычислите ионную силу раствора и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль хлорида железа (III) и 0,01 моль нитрата бария.

140. Вычислите ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль сульфата натрия и 0,005 моль хлорида алюминия.

141. Подсчитайте ионную силу раствора, содержащего 100 г/л сульфата натрия.

142. Вычислите, при какой концентрации ионная сила раствора хлорида алюминия будет равна 0,06.

143. Подсчитайте ионную силу 1 молярных растворов: соляной кислоты; хлорида железа (III); гидроксида кальция.

144. Чему равна активность ионов Ca^{2+} и Cl^- в 0,02 М растворе хлорида кальция?

145. Вычислите активность гидроксид-ионов в 0,05 М растворе гидроксида бария.

146. Гидроксид натрия (8 г) растворен в 10 л воды. Вычислите активность гидроксид-ионов в этом растворе.

147. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль сульфата алюминия и 0,05 моль хлорида натрия.

148. Вычислите активные концентрации ионов Ca^{2+} и сульфат-ионов в 0,02 М растворе сульфата кальция.

149. Вычислите активную концентрацию бромид-ионов в 0,2 М и 0,02 М растворах бромида калия.



150. Чему равна активная концентрация хлорид-ионов в растворе, являющемся 0,01 н по хлориду калия и 0,01 н по нитрату кальция?

151. Определите ионную силу 0,05 М растворов ацетата калия, хлорида кальция, сульфата натрия, сульфата алюминия.

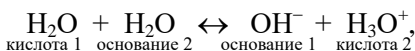
152. Вычислите ионную силу 5 %-ного раствора азотной кислоты ($\rho=1 \text{ г/см}^3$).

153. Одна капля 0,2 М раствора хлороводородной кислоты прибавлена к 10 мл воды. Вычислите активность ионов водорода, если объем одной капли равен 0,05 мл.

154. Чему равна активность бромид-ионов в растворе, содержащем по 0,01 моль/л бромидов натрия и алюминия?

5. ИОНИЗАЦИЯ ВОДЫ. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ (K_w). ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (рН). ГИДРОКСИДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (рОН)

Вода является амфотерным электролитом, т.е. она может действовать и как кислота, и как основание. В воде всегда существует равновесие:



где H_3O^+ – ион гидроксония.

В этой реакции одна молекула воды действует как кислота, т.е. соединение, отдающее протон, а другая – как основание, т.е. вещество, присоединяющее протон.

Для упрощения процесс ионизации воды записывают уравнением:



Применив закон действия масс к обратимому процессу электролитической ионизации воды, получим:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5.1)$$

где: a_{H^+} и a_{OH^-} – активности соответствующих ионов;

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активность неионизированных молекул воды.



Заменяв активности на концентрации по формуле (4.1), получаем

$$K_a = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{H_2O}}.$$

Вода очень слабо ионизирована (таблица А.5). Ионная сила в чистой воде настолько мала, что коэффициенты активности можно считать равными единице. Следовательно:

$$\frac{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{H_2O}} = 1 \quad \text{и} \quad K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

или

$$K \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-].$$

Степень ионизации воды: $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$. При 25 °С в 10 млн л воды в ионизированном состоянии находится 1 моль. Поэтому, не внося значительной погрешности, можно считать концентрацию неионизированных молекул воды постоянной величиной. Рассчитаем значение молярной концентрации воды:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,56.$$

Константа диссоциации воды, согласно таблице А.6, равна:

$$K = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

После подстановки постоянных величин получим:

$$\begin{aligned} 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 &= [H^+][OH^-] \\ 1,0 \cdot 10^{-14} &= [H^+][OH^-] \\ K_w &= [H^+][OH^-]. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид ионов, присутствующих во всех водных растворах, называется ионным произведением воды (K_w).

При температуре 25 °С (таблица А.3) ионное произведение воды равно:

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14};$$

$$[H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}. \quad (5.3)$$

Ионное произведение воды является мерой самопроизвольного стремления воды к передаче протона от одной молекулы



другой, поэтому ионное произведение воды иногда называют константой автопротолиза.

Равновесие (5.3) между ионами H^+ и OH^- существует как в чистой воде, так и во всех водных растворах. Следовательно, не может быть водного раствора, в котором $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ были бы равны нулю.

В любом кислом растворе обязательно присутствуют гидроксид-ионы, но концентрация ионов водорода больше:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-].$$

В любом щелочном растворе присутствуют ионы водорода H^+ , но концентрация гидроксид-ионов больше:

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-].$$

В нейтральном растворе концентрация этих ионов одинаковая:

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

Концентрацию ионов водорода или гидроксид-ионов в любом водном растворе можно рассчитать, используя ионное произведение воды:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}. \quad (5.4)$$

В нейтральном водном растворе при 25 °C концентрация ионов водорода или гидроксид-ионов составляет:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

На величину ионного произведения воды влияют добавки различных электролитов, поэтому величиной ионного произведения воды, строго говоря, можно пользоваться только в очень чистой воде или в разбавленных растворах электролитов с концентрацией меньше 10^{-5} моль/л.

В водно-солевых растворах нужно пользоваться константой ионизации воды, выраженной в единицах активности:

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}. \quad (5.4)$$

Эту величину называют термодинамическим произведением воды, при 25 °C она равна $1,0 \cdot 10^{-14}$, т.е.



$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-14} \quad (5.5)$$

Из формулы термодинамического произведения воды видно, что a_{H^+} и a_{OH^-} находятся в обратно пропорциональной зависимости. При увеличении одной из них другая пропорционально уменьшается, но никогда не становится равной нулю:

$$a_{H^+} = \frac{K_w}{a_{OH^-}}; \quad a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}.$$

Ионизация воды – это процесс эндотермический, поэтому с повышением температуры равновесие в воде смещается вправо, т.е. степень ионизации возрастает. K_w увеличивается, а pH раствора уменьшается. Понижение температуры смещает равновесие ионизации в обратном направлении. Зависимость ионного произведения воды от температуры показана в таблице А.3.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH). ГИДРОКСИДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pOH)

Водородный показатель (pH) – это отрицательный логарифм концентрации ионов H^+ или активности ионов H^+ .

$$pH = -\lg [H^+] \quad \text{или} \quad pH = -\lg a_{H^+}. \quad (5.6)$$

Гидроксидный показатель (pOH) – это отрицательный логарифм концентрации ионов OH^- или активности ионов OH^- .

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad \text{или} \quad pOH = -\lg a_{OH^-}. \quad (5.7)$$

Активность ионов используется при более точных расчетах. Прологарифмировав выражение

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14},$$

получаем

$$\lg [H^+] + \lg [OH^-] = \lg 10^{-14} = -14$$

и после перемены знаков на обратные

$$\{-\lg [H^+]\} + \{-\lg [OH^-]\} = 14$$

получаем формулу



$$pH + pOH = 14. \quad (5.8)$$

В строго нейтральном растворе и в очень чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg [10^{-7}] = 7;$$

$$pOH = -\lg [OH^-]; \quad pOH = -\lg [10^{-7}] = 7.$$

Итак, в нейтральном растворе: $pH = 7$ и $pOH = 7$.

Кислота, прибавленная к воде, увеличивает концентрацию ионов водорода и, тем самым, уменьшает концентрацию гидроксид-ионов. Щелочь, прибавленная к воде, увеличивает концентрацию гидроксид-ионов и уменьшает концентрацию ионов водорода. Однако ионное произведение воды всегда остается величиной постоянной.

В кислом растворе концентрация ионов водорода больше 10^{-7} моль/л, следовательно, $pH < 7$, а $pOH > 7$.

В щелочном растворе концентрация ионов водорода меньше 10^{-7} моль/л, следовательно, в щелочном растворе $pH > 7$, а $pOH < 7$.

Итак, чем меньше величина pH раствора:

- тем выше концентрация ионов водорода,
- тем больше кислотность раствора;

чем больше величина pH раствора:

- тем меньше концентрация ионов водорода,
- тем меньше кислотность раствора.

Концентрация ионов водорода, активность ионов водорода, pH и pOH являются важнейшими характеристиками раствора.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Активность ионов водорода (a_{H^+}) водного раствора равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить активность гидроксид-ионов (a_{OH^-}), если температура раствора равна 20°C .



Решение. По таблице А.3 находим величину K_w при 20 °С, она равна $0,69 \cdot 10^{-14}$. Из формулы $\alpha_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$ определяем активность гидроксид-ионов в растворе:

$$\alpha_{OH^-} = \frac{0,69 \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 1,38 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Задача 2. Активность ионов H^+ в растворе равна $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите рН и рОН раствора.

Решение. Вычисляем водородный показатель:

$$pH = -\lg a_{H^+}; \quad pH = -\lg (2 \cdot 10^{-3}) = 2,70.$$

Вычисляем гидроксидный показатель:

$$pOH = 14 - pH; \quad pOH = 11,30.$$

Задача 3. При приливании к воде раствора гидроксида натрия активность гидроксид-ионов (a_{OH^-}) стала равной $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите a_{H^+} и рН, если температура раствора равна 50 °С.

Решение. Термодинамическое произведение воды при 50 °С равно $5,50 \cdot 10^{-14}$ (таблица А.3). Для определения активности ионов водорода используем формулу:

$$a_{H^+} = \frac{K_w}{a_{OH^-}};$$

$$a_{H^+} = \frac{5,50 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 2,75 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Задача 4. Во сколько раз увеличится концентрация ионов H^+ при нагревании воды от 18 до 80 °С?

Решение. По таблице А.3 находим величины K_w при 18 °С и при 80 °С:



$$K_{w(18^0C)} = 0,60 \cdot 10^{-14}; \quad K_{w(80^0C)} = 2,51 \cdot 10^{-14}.$$

Определяем концентрации ионов водорода по формуле:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}.$$

$$[H^+] = [OH^-]_{(18^0C)} = \sqrt{K_{w(18^0C)}} = \sqrt{0,60 \cdot 10^{-14}} = 0,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

$$[H^+] = [OH^-]_{(80^0C)} = \sqrt{K_{w(80^0C)}} = \sqrt{2,51 \cdot 10^{-14}} = 5,01 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Сопоставляя концентрацию ионов H^+ при $18^\circ C$ с концентрацией при $80^\circ C$, находим:

$$\frac{[H^+]_{80^0C}}{[H^+]_{18^0C}} = \frac{5,01 \cdot 10^{-7}}{0,77 \cdot 10^{-7}} = 6,5.$$

Следовательно, при нагревании воды от 18 до $80^\circ C$ увеличивается концентрация ионов H^+ в $6,5$ раза.

Иногда приходится решать обратную задачу, т. е. по величине pH и pOH находить концентрацию или активность ионов водорода и гидроксид-ионов. Рассмотрим несколько примеров таких расчетов.

Задача 5. Определить концентрацию ионов водорода в растворе, если $pH = 5$.

Решение. Концентрацию ионов водорода можно определить так:

$$pH = -\lg[H^+]; \quad -\lg[H^+] = 5; \quad \lg[H^+] = -5, \\ [H^+] = 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Задача 6. Определить концентрацию ионов водорода в растворе, pH которого равен $3,7$.

Решение. Концентрацию ионов водорода определяем следующим образом:

$$pH = -\lg[H^+]; \quad \lg[H^+] = -pH; \quad \lg[H^+] = -3,7,$$

$$\text{откуда} \quad [H^+] = 10^{-3,7} \quad \text{или} \quad [H^+] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$



Задача 7. Вычислите активность ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе, рОН которого равен 2,6.

Решение. Находим активность ионов OH^- в растворе:

$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$; $\lg a_{\text{OH}^-} = -\text{pOH}$; $\lg a_{\text{OH}^-} = -2,6$,
откуда

$$a_{\text{OH}^-} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Используя формулу (5.5), вычисляем активность ионов H^+ :

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$a_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Вода – амфотерное соединение. Приведите примеры химических процессов, в которых вода выступает: а) в качестве кислоты; б) в качестве основания.

2. Напишите математическое выражение константы ионизации, степени ионизации и ионного произведения воды.

3. Сформулируйте понятия рН и рОН и покажите взаимосвязь между ними.

4. Какие преимущества дает выражение кислотности или щелочности раствора через водородный или гидроксидный показатель.

5. Как изменяются рН и рОН чистой воды при ее нагревании?

6. Может ли существовать водный раствор, в котором концентрация ионов H^+ была бы равна нулю?

7. Может ли существовать водный раствор с рН = 0?

8. Какой раствор более кислый: при рН = 2 или при рН = 4? Во сколько раз различаются концентрации ионов водорода в этих растворах?

9. Что называется термодинамическим произведением воды?

10. В каких случаях для расчетов можно пользоваться ионным произведением воды и когда произведением, выраженным в единицах активности?



ЗАДАЧИ

155. Вычислите константу и степень ионизации воды при 0°C , зная, что концентрация ионов H^+ и OH^- при указанной температуре равна $3,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а масса 1 л воды равна 999,9 г.

156. Во сколько раз увеличится количество ионов в чистой воде при нагревании ее с 10°C до 25°C ?

157. Вычислите степень ионизации воды в процентах при 25°C и 100°C ?

158. Во сколько раз увеличится количество ионов в чистой воде при нагревании от 25°C до 100°C ?

159. Вычислите pH чистой воды при температуре 0°C , 20°C и 50°C .

160. Каково отношение величин концентраций ионов водорода в растворах с водородными показателями: а) 3 и 4; б) 7 и 8; в) 10 и 11?

161. Водородный показатель одного раствора 2,3, а другого 3,2. Какой раствор более кислый? Во сколько раз в нем больше концентрация ионов водорода?

162. Определите концентрацию водородных ионов, если водородный показатель раствора равен 5,65.

163. Концентрация ионов водорода в двух растворах равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Какова величина водородного показателя у каждого из растворов?

164. Вычислите концентрации водородных и гидроксид-ионов, если pH растворов равны: а) 4,3; б) 7,8.

165. Вычислите pH раствора, если активность ионов водорода равна 0,05 моль/л.

166. Концентрация гидроксид-ионов в растворе равна $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите pH и pOH раствора.

167. Активность ионов водорода в растворе равна 0,3 моль/л. Вычислите pH раствора.

168. Вычислите концентрацию ионов OH^- , pH и pOH раствора, если $[\text{H}^+]$ в нем равна $5,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

169. Концентрация гидроксид-ионов в растворе равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите pOH и pH раствора.

170. pH раствора равен 4,6. Вычислите концентрацию водородных и гидроксид-ионов в растворе.

171. pOH раствора равен 3,4. Вычислите активную концентрацию гидроксид-ионов в г/л и моль/л.



172. Вычислите активную концентрацию ионов H^+ в растворе, если активная концентрация ионов OH^- равна $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

173. Даны растворы с $\text{pH} = 8$ и $\text{pH} = 8,3$. Во сколько раз различаются концентрации ионов водорода в этих растворах?

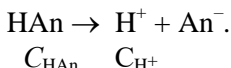
174. До какого объема нужно разбавить 10 мл раствора соляной кислоты, pH которого равен 2, чтобы получить раствор с $\text{pH} = 4$?

6. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ, АКТИВНОСТИ ИОНОВ. pH В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ

КОНЦЕНТРАЦИЯ И АКТИВНОСТЬ ИОНОВ ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

К сильным кислотам относятся галогеноводородные (HCl , HBr , HI), серная, азотная, хлорная (HClO_4), хлорноватая (HClO_3) и другие кислоты.

Диссоциация одноосновной сильной кислоты HAn происходит по уравнению:



Поскольку сильная кислота диссоциирует полностью, то в этом случае концентрация ионов водорода равна концентрации кислоты. Это можно записать так:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HAn}}, \text{ моль/л} \quad \text{или} \quad [\text{H}^+] = [\text{HAn}].$$

. Активность ионов водорода определяется по формулам

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} \\ C_{\text{H}^+} &= C_{\text{HAn}} \\ a_{\text{H}^+} &= f_{\text{H}^+} C_{\text{HAn}}, \\ \text{pH} &= -\lg a_{\text{H}^+}, \end{aligned} \tag{6.1}$$

где f_{H^+} – коэффициент активности ионов водорода;

C_{H^+} – концентрация ионов водорода, моль/л;

C_{HA} – концентрация кислоты, моль/л.



При большом разбавлении сильной кислоты коэффициент активности можно считать равным единице ($f_{H^+} \approx 1$). Тогда активность ионов водорода равна концентрации ионов водорода и концентрации кислоты:

$$a_{H^+} = C_{H^+} \quad \text{и} \quad a_{H^+} = C_{HAn}.$$

Водородный показатель pH можно вычислить по формулам:

$$pH = -\lg C_{H^+} \quad \text{или} \quad pH = -\lg C_{HAn}.$$

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Определить pH 0,01 н раствора соляной кислоты.

Решение. Нормальная концентрация (C_N) связана с молярной концентрацией (C_M) соотношением:

$$C_N \cdot m_o = C_M \cdot M, \quad (6.2)$$

где C_N – нормальная концентрация, моль/л;

m_o – эквивалентная масса вещества, г/моль;

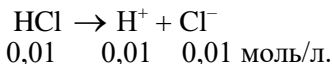
C_M – молярная концентрация, моль/л;

M – молярная масса, г/моль.

Таким образом, нормальная концентрация одноосновной кислоты (HCl) равна ее молярной концентрации:

$$C_M = C_N = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Соляная кислота является сильным электролитом, в растворе ионизирует полностью:



Вычисляем ионную силу 0,01 н раствора соляной кислоты:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

По таблице А.9 находим f_{H^+} . При ионной силе, равной 0,01, $f_{H^+} = 0,91$. Тогда активная концентрация ионов водорода равна:

$$a_{H^+} = f_{H^+} C_{HAn}; \quad a_{H^+} = 0,91 \cdot 0,01 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

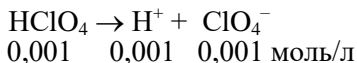
Вычисляем pH раствора по формуле: $pH = -\lg a_{H^+}$.

$$pH = -\lg (9,1 \cdot 10^{-3}) = -(\lg 9,1 + \lg 10^{-3}) = -(0,96 - 3) = 2,04.$$



Задача 2. Вычислите pH в 0,001 М растворе хлорной кислоты без учета и с учетом влияния ионной силы раствора.

Решение. Хлорная кислота является сильным электролитом, в растворе ионизирует полностью:



1. Делаем расчет без учета влияния ионной силы:

$$[\text{H}^+] = [\text{HClO}_4] = 0,001 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg 0,001 = -\lg 10^{-3} = 3.$$

2. Делаем расчет с учетом влияния ионной силы:

$$[\text{H}^+] = [\text{ClO}_4^-] = 0,001 \text{ моль/л};$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 1^2) = 0,001.$$

При ионной силе, равной 0,001, $f_{\text{H}^+} = 0,97$ (таблица А.9).

$$a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+} = 0,001 \cdot 0,97 = 0,00097 = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+};$$

$$\text{pH} = -\lg (9,7 \cdot 10^{-4}) = -(\lg 9,7 + \lg 10^{-4}) = -(0,987 - 4) = 3,013.$$

Разница в вычислении величины pH с учетом и без учета влияния ионной силы раствора составляет: $3,013 - 3,0 = 0,013$.

Следовательно, для достаточно разбавленных растворов сильных кислот и оснований ($C < 10^{-3}$) приближенные расчеты значения pH можно вести по концентрациям без учета влияния ионной силы раствора.

КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА И pH В РАСТВОРЕ СЛАБОЙ ОДНООСНОВНОЙ КИСЛОТЫ

Вычисление pH по величине степени ионизации слабой кислоты

В растворе слабой одноосновной кислоты устанавливается равновесие между ионами и молекулами неионизированной кислоты:



Если известна степень ионизации слабой кислоты, то концентрация ионов водорода и водородный показатель могут быть вычислены по формулам:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C, \quad (6.3)$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad \text{или} \quad \text{pH} = -\lg (\alpha C),$$

где α – степень ионизации;

C – молярная концентрация слабой кислоты, моль/л.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 3. Вычислите pH 0,01 н раствора уксусной кислоты, если $\alpha = 4,2\%$.

Решение. Нормальная концентрация одноосновной уксусной кислоты равна молярной концентрации (см.решение задачи1):

$$C_M = C_H = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Уксусная кислота является слабым электролитом, в растворе ионизирует по уравнению:



Вычислим количество моль кислоты, распадающейся на ионы, используя формулу

$$\alpha = \frac{C_{\text{иониз.}}}{C}; \quad C_{\text{иониз.}} = \alpha \cdot C;$$

$$C_{\text{иониз.}} = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов водорода равна концентрации ионизированных молекул уксусной кислоты:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{иониз.}} = \alpha C;$$

$$[\text{H}^+] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$



Водородный показатель раствора легко найти:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg (4,2 \cdot 10^{-4}) = 3,38.$$

Вычисление pH по величине константы ионизации слабой кислоты

Обозначим формулу слабой кислоты через HAn, ее концентрацию в растворе через C, а константу ионизации через K. Тогда для равновесного процесса ионизации



константа ионизации равна

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{An}^-}}{a_{\text{HAn}}}. \quad (6.4)$$

Заменяя активность в уравнении константы ионизации на произведение концентрации и коэффициентов активности, получим:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} \cdot \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{An}^-}}{f_{\text{An}}}. \quad (6.5)$$

При отсутствии других электролитов коэффициенты активности в разбавленных растворах слабых электролитов могут быть приняты равными единице. Тогда из уравнения (6.5) получим выражение константы ионизации:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}.$$

Рассмотрим концентрации ионов и молекул в растворе, если общая концентрация слабого электролита составляет C моль/л.

	$\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$		
Начальная концентрация:	C	—	—
Реакционный состав:	x	x	x
Равновесный состав:	(C-x)	x	x.

Обозначив концентрацию ионизированных молекул кислоты через x, получим $[\text{H}^+] = [\text{An}^-] = x$ моль/л. Концентрация неиони-



зированных молекул HAn равна $(C - x)$ моль/л. Подставим равновесные концентрации в уравнение константы ионизации:

$$K = \frac{x \cdot x}{C - x} = \frac{x^2}{C - x}.$$

Для определения величины x нужно решить квадратное уравнение:

$$x^2 + Kx - KC = 0;$$

$$x = -\frac{K}{2} \pm \sqrt{\frac{K^2}{4} + KC}.$$

Следовательно, концентрация ионов водорода одноосновной слабой кислоты равна:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4} + KC}. \quad (6.6)$$

По уравнению (6.6) можно вычислить концентрацию ионов водорода при любой концентрации слабой кислоты, если известна ее константа ионизации.

В случае очень слабой кислоты, когда $K/C > 100$, концентрация ионизированных молекул весьма незначительна по сравнению с общей концентрацией, и величину $(C - x)$ можно принять равной величине C . Тогда можно написать уравнение для упрощенного расчета:

$$K = \frac{x^2}{C},$$

$$x = \sqrt{KC} \quad \text{или} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C},$$

где K_a – константа ионизации кислоты (таблица А.6). (6.7)

Логарифмируя уравнение (6.7), получим:

$$\lg [\text{H}^+] = \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg C$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg C$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C, \quad (6.8)$$

где $\text{p}K_a$ – показатель кислоты, равный $\text{p}K_a = -\lg K_a$.



Упрощенные формулы можно применять для вычисления концентрации ионов водорода и водородного показателя в том случае, если величина концентрации кислоты превышает более, чем в 100 раз, величину константы ионизации, т. е. когда $C / K \geq 100$.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 4. Вычислите концентрацию ионов водорода и pH 0,01 н раствора уксусной кислоты, константа ионизации которой равна $1,74 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Уксусная кислота является слабым электролитом, в растворе ионизирует по уравнению:



Концентрацию ионов водорода находим по упрощенной формуле (6.7), так как выполняется условие ее применения:

$$C/K = 0,01 / 1,74 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^2, \text{ т.е. } C / K > 100.$$

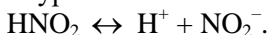
$$[\text{H}^+] = \sqrt{KC}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Находим водородный показатель pH:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg (4,17 \cdot 10^{-4}) = -(0,62 - 4) = 3,38.$$

Задача 5. Вычислите концентрацию ионов водорода и pH 0,002 М раствора азотистой кислоты, если константа ионизации кислоты равна $5,1 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Азотистая кислота является слабым электролитом, в растворе ионизирует по уравнению:



Константа ионизации азотистой кислоты:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}; \quad K = 5,1 \cdot 10^{-4}.$$

В этом случае для определения концентрации ионов водорода нельзя воспользоваться упрощенной формулой (6.7), так как

$$C/K = 0,002 / 5,1 \cdot 10^{-4} = 3,9, \text{ т.е. } C / K < 100.$$

Концентрацию ионов водорода вычисляем по формуле (6.6)



$$[H^+] = -\frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4} + KC}.$$

$$[H^+] = -\frac{5,1 \cdot 10^{-4}}{2} + \sqrt{\left(\frac{5,1 \cdot 10^{-4}}{2}\right)^2 + 5,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,002} =$$

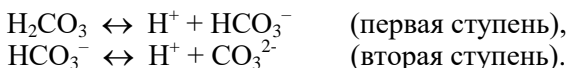
$$= -2,55 \cdot 10^{-4} + 10,42 \cdot 10^{-4} = 7,87 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Находим водородный показатель:

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg (7,87 \cdot 10^{-4}) = -(0,896 - 4) = 3,104.$$

КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА И pH В РАСТВОРЕ СЛАБОЙ МНОГООСНОВНОЙ КИСЛОТЫ

Многоосновные кислоты ионизируют в несколько стадий. Так, например, ионизация угольной кислоты может быть выражена следующими схемами:



Константы ионизации соответственно равны:

$$K_{1H_2CO_3} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}; \quad K_{1H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{2H_2CO_3} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}; \quad K_{2H_2CO_3} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Поскольку первая константа ионизации значительно больше второй, концентрация ионов водорода будет определяться, в основном, ионизацией кислоты по первой ступени и может быть вычислена по формуле

$$[H^+] = \sqrt{K_1 C}. \quad (6.9)$$



Например, при концентрации угольной кислоты, равной 0,01 М:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,01} = \sqrt{45 \cdot 10^{-10}} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg (6,7 \cdot 10^{-5}) = -(0,83 - 5) = 4,17.$$

Итак, при определении концентрации ионов водорода и pH в растворе многоосновной слабой кислоты в большинстве случаев принимают во внимание лишь первую ступень диссоциации при условии, если константа ее в 100 раз больше константы диссоциации по следующей ступени, например:

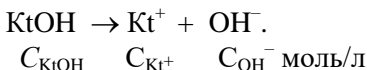
$$\frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{K_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 0,9 \cdot 10^4.$$

КОНЦЕНТРАЦИЯ И АКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИД-ИОНОВ В РАСТВОРАХ ОСНОВАНИЙ

Все сказанное выше о вычислении концентрации ионов водорода в растворах кислот может быть применено к вычислению концентрации гидроксид-ионов в растворах сильных и слабых оснований.

Растворы сильных оснований

Сильными основаниями являются щелочи – LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂ и др. Рассмотрим диссоциацию одноатомного сильного гидроксида общей формулы KtOH, которая происходит по уравнению:



Из уравнения диссоциации следует, что концентрация в растворе ионов OH⁻ равна концентрации щелочи KtOH:

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{KtOH}} = C_{\text{Kt}^+}.$$

Активность ионов OH⁻ можно вычислить по формуле

$$a_{\text{OH}^-} = f_{\text{OH}^-} \cdot C, \quad (6.10)$$

где f_{OH^-} – коэффициент активности ионов OH⁻;

C – молярная концентрация гидроксид-ионов C_{OH^-} , равная концентрации щелочи C_{KtOH} , моль/л.



Водородный показатель раствора щелочи рассчитывается так:

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}. \quad (6.11)$$

В том случае, если определена активность ионов водорода в водном растворе щелочи по формуле

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{w}}}{a_{\text{OH}^-}},$$

водородный показатель можно рассчитать по формуле (5.6)

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}.$$

При большом разбавлении щелочи коэффициент активности гидроксид-ионов можно считать равным единице, т.е. $f_{\text{OH}^-} \approx 1$. Тогда активность гидроксид-ионов равна концентрации гидроксид-ионов или концентрации щелочи в растворе:

$$f_{\text{OH}^-} = 1 \quad a_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-} = C_{\text{KOH}}$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} \quad \text{или} \quad \text{pOH} = -\lg C_{\text{KOH}}. \quad (6.12)$$

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

Растворы слабого основания

В водных растворах слабого одновалентного основания концентрация гидроксид-ионов равна:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} C} \quad \text{или} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{г}} C}, \quad (6.13)$$

где $K_{\text{осн}}$ или $K_{\text{б}}$ – константа ионизации слабого основания (таблица А.6);

C – молярная концентрация основания, моль/л.

Для упрощенного расчета формула (6.13) применяется, если выполняется условие: $C / K > 100$.



В том случае, если $C / K < 100$, для определения концентрации гидроксид-ионов в растворе слабого основания необходимо решать квадратное уравнение:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^2 + K[\text{OH}^-] - KC &= 0 \\ [\text{OH}^-] &= -K/2 + \sqrt{K^2/4 + KC}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Концентрацию ионов водорода и pH в разбавленном растворе щелочи или в растворе слабого основания можно вычислить по формулам:

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

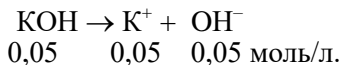
РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 6. Вычислите активность ионов OH^- и pH в 0,05 н растворе гидроксида калия.

Решение. Нормальная концентрация одноатомного гидроксида KOH равна молярной концентрации по формуле (6.2):

$$C_M = C_H = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Гидроксид калия является сильным электролитом, в растворе ионизирует полностью:



Ионная сила раствора равна:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05.$$

По таблице А.9 определяем коэффициент активности гидроксид-ионов в растворе при ионной силе, равной 0,05:

$$f_{\text{OH}^-} = 0,81.$$

Определим активность гидроксид-ионов по формуле (6.10):

$$a_{\text{OH}^-} = f_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]; \quad a_{\text{OH}^-} = 0,81 \cdot 0,05 = 0,0405 \text{ моль/л.}$$

Вычислим pOH и pH раствора:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg a_{\text{OH}^-}; & \text{pOH} &= -\lg 0,0405 = 1,39. \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH}; & \text{pH} &= 14 - 1,39 = 12,61. \end{aligned}$$

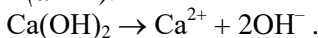


Задача 7. Определите pH раствора, содержащего 3,7 г гидроксида кальция в 1 л раствора.

Решение. 1. Вычислим молярную концентрацию щелочи в растворе по формуле (1.2):

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot V_{\text{р-ра}}}; \quad C_M = \frac{3,7}{74 \cdot 1} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является сильным электролитом и полностью диссоциирует на ионы ($a = 1$):



Вычислим концентрацию ионов по формуле (2.8):

$$\begin{aligned} C_{\text{иона}} &= a \cdot C_n; \\ [\text{Ca}^{2+}] &= 1 \cdot 0,05 \cdot 1 = 0,05 \text{ моль/л;} \\ [\text{OH}^-] &= 1 \cdot 0,05 \cdot 2 = 0,10 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

3. Вычислим активность ионов OH^- с учетом ионной силы раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 2^2 + 0,10 \cdot 1^2) = 0,15.$$

При ионной силе, равной 0,15, $f_{\text{OH}^-} = 0,73$ (таблица А.9).

$$a_{\text{OH}^-} = f_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]; \quad a_{\text{OH}^-} = 0,73 \cdot 0,1 = 0,073 \text{ моль/л.}$$

4. Вычислим гидроксидный и водородный показатели раствора по формулам (6.11):

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg a_{\text{OH}^-}; \\ \text{pOH} &= -\lg 0,073 = -\lg (7,3 \cdot 10^{-2}) = -(0,86 - 2) = 1,14. \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH}; \quad \text{pH} = 14 - 1,14 = 12,86. \end{aligned}$$

Задача 8. Вычислите концентрацию ионов OH^- в 0,2 н растворе аммиака и pH этого раствора.

Решение. Нормальная концентрация одноатомного гидроксида NH_4OH равна молярной концентрации по формуле (6.2):

$$C_M = C_N = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Гидроксид аммония является слабым электролитом, в его растворе устанавливается равновесие:



Константа ионизации гидроксида аммония: $K_{\text{осн}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Концентрацию гидроксид-ионов находим по упрощенной формуле (6.13), так как выполняется условие ее применения:

$$C / K = 0,2 / 1,76 \cdot 10^{-5} = 1,14 \cdot 10^4, \text{ т.е. } C / K > 100.$$



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} C}; [\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для расчета рН используем формулы (6.12):

$$\begin{aligned} \text{рОН} &= -\lg [\text{OH}^-]; & \text{рОН} &= -\lg (1,88 \cdot 10^{-3}) = -(0,27 - 3) = 2,73. \\ \text{рН} &= 14 - \text{рОН}; & \text{рН} &= 14 - 2,73 = 11,27. \end{aligned}$$

ЗАДАЧИ

175. Вычислите рН 0,1 н раствора серной кислоты, зная, что $\alpha = 58 \%$.

176. Вычислите рН 0,1 н растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Покажите, как он изменится при разбавлении растворов в 100 раз.

177. Вычислите концентрацию ионов OH^- в 0,05 М растворе гидроксида аммония и определите рН и рОН раствора.

178. Вычислите концентрацию водородных ионов и рН 0,01М раствора уксусной кислоты.

179. Вычислите рН 0,073 %-ного раствора соляной кислоты, если степень диссоциации кислоты при таком разбавлении равна 100 %, а коэффициент активности равен 1.

180. Вычислите рН 0,01 М раствора аммиака и определите, как изменится концентрация ионов OH^- при прибавлении к 1 л раствора 0,5 моль хлорида аммония.

181. Вычислите рН 0,1 М раствора соляной кислоты с учетом коэффициентов активности.

182. Вычислите рН 0,01 М раствора уксусной кислоты, если $\alpha = 0,013$.

183. Вычислите рН 0,001 н раствора гидроксида аммония.

184. Вычислите рН 0,1 н раствора азотной кислоты с учетом коэффициентов активности.

185. Сравните концентрацию ионов водорода в 0,1 н растворах синильной, уксусной и соляной кислот, условно приняв концентрацию ионов водорода в растворе синильной кислоты за 1 моль/л.

186. Вычислите рН 0,05 М раствора хлорной кислоты.

187. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в крови человека, если рН крови равен 7,35.

188. Водородный показатель крови здорового человека 7,35. При сильной лихорадке величина водородного показателя



уменьшается до 5,9. Во сколько раз увеличивается при этом концентрация ионов водорода в крови?

189. Вычислите по первой константе ионизации величину pH следующих растворов: а) 0,1 М сероводорода, б) 0,1 М борной кислоты.

190. Вычислите $[H^+]$ и pH для 0,01 М раствора хлорноватистой кислоты.

191. Вычислите по первой константе ионизации величину pH следующих растворов: а) 0,1 М раствора борной кислоты, б) 0,1 М раствора пероксида водорода.

192. Проба воды содержит в виде загрязнения 1,7 мл/л аммиака. Вычислите pH воды, если других загрязняющих веществ она не содержит.

193. Вычислите $[H^+]$ и pH для 0,02 М раствора мышьяковой кислоты.

194. Вычислите $[H^+]$ и pH для 0,01 М раствора ортофосфорной кислоты.

195. Вычислите концентрацию ионов H^+ и pH 0,01 М раствора бензойной кислоты.

196. Вычислите концентрацию H^+ и OH^- ионов в 0,03 М растворе муравьиной кислоты.

197. Вычислите pH 1 М раствора фенола C_6H_5OH .

198. Вычислите активность гидроксид-ионов, pH и pOH 0,02 М раствора гидроксида калия, если кажущаяся степень диссоциации, по данным криоскопических измерений, равна 84,2 %.

199. Как изменится pH раствора, содержащего гидроксид натрия в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ н, при прибавлении к 1 л его 0,001 моль: а) гидроксида натрия, б) хлороводородной кислоты.

200. Как изменится pH 0,01 М растворов хлороводородной кислоты и гидроксида калия при разбавлении их водой в 100 раз?

201. Вычислите концентрацию ионов водорода и pH в 0,2 М растворе угольной кислоты, учитывая только первую ступень ионизации.

202. Вычислите pH 0,1 М водного раствора пиридина C_5H_5N .

203. Сравните концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворах уксусной и циановодородной кислот.

204. К 1 л 0,1 М раствора гидроксида калия прибавили 0,01 моль хлороводорода. Вычислите, как изменится pH раствора.



205. Вычислите pH 0,5 %-ного раствора едкого натра (плотность раствора принять равной 1 г/см³).

206. В 10 л воды растворено 7,3 г хлороводорода. Вычислите активность ионов водорода и pH этого раствора.

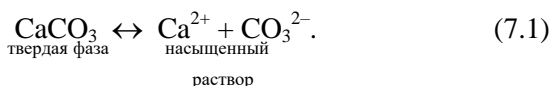
7. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В насыщенном растворе малорастворимого электролита, например, CaCO_3 , находящегося в равновесии с твердой фазой, непрерывно протекают два противоположно направленных процесса.

С одной стороны, полярные молекулы воды ориентируются определенным образом относительно ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , входящих в состав кристаллической решетки CaCO_3 , а выделяющаяся при этом энергия гидратации способствует их отрыву от кристалла и переходу в раствор в виде гидратированных ионов. Происходит процесс растворения осадка.

С другой стороны, гидратированные ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} , сталкиваясь при движении с твердой фазой, испытывают притяжение со стороны противоположно заряженных ионов, лежащих на ее поверхности, и, освобождаясь от гидратной оболочки, вновь занимают свои места в кристаллической решетке CaCO_3 . Происходит процесс осаждения вещества.

Когда оба процесса протекают с одинаковой скоростью, в системе устанавливается равновесие:



Переход ионов в раствор и обратный процесс – внедрение ионов в кристаллическую структуру твердого вещества – происходят лишь на его поверхности, которая при данной степени измельчения является постоянной величиной. В таком случае на основании закона действия масс состояние равновесия зависит только от произведения концентраций ионов, которое для данного малорастворимого электролита является величиной постоянной и зависит от температуры.



Рассмотрим равновесный процесс, выраженный уравнением (7.1). Этот процесс характеризуется константой равновесия (K):

$$K = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{[CaCO_3(TB)]}$$

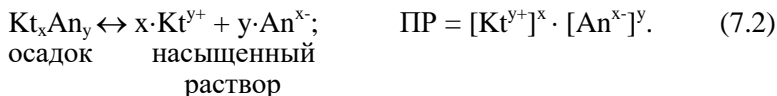
$$[CaCO_3(TB)] = const$$

$$K \cdot [CaCO_3(TB)] = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

$$ПР_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}].$$

Произведение растворимости (ПР) – это произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. ПР – величина безразмерная.

Для общего случая можно написать следующие уравнения процесса диссоциации и расчета произведения растворимости:



Произведение растворимости представляет собой величину постоянную при данной температуре. Например, при температуре 25°C (таблица А.2):

$$ПР_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

$$ПР_{Ag_2S} = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-50}.$$

Насыщенный раствор малорастворимого электролита является разбавленным. Для расчета произведения растворимости используют молярные концентрации ионов (моль/л).

Если насыщенный раствор такого электролита содержит другие вещества, повышающие его ионную силу, то в этом случае следует пользоваться выражением для произведения активностей ионов:

$$ПР_{CaCO_3} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}. \quad (7.3)$$

Значения ПР малорастворимых электролитов приведены в таблице А.2.

Условия образования осадков

Концентрация ионов в растворе малорастворимого электролита может быть меньше молярной растворимости вещества (ненасыщенный раствор) или больше молярной растворимости



вещества (пересыщенный раствор). Произведение концентрации ионов в растворе обозначают ПК.

Возможны три варианта соотношений величин ПК и ПР.

1.	ПК < ПР	Раствор ненасыщенный.	Осадок не образуется.
2.	ПК = ПР	Раствор насыщенный.	Осадок находится в равновесии с раствором.
3.	ПК > ПР	Раствор пересыщенный.	Система неустойчивая. Образуется осадок до тех пор, пока не установится равновесие ПК = ПР.

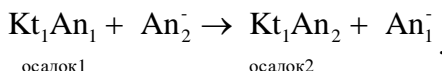
Последовательность осаждения

Если в растворе присутствуют несколько ионов, осаждаемых общим осадителем, то первым начнет осаждаться тот ион, для которого быстрее достигается и превышает значение ПР.

Другими словами, первым осаждается вещество, ПР которого меньше.

Растворение осадка и образование нового осадка

Рассмотрим уравнение процесса превращения осадка Kt_1An_1 (осадок 1) в осадок Kt_1An_2 (осадок 2):



Если к насыщенному раствору малорастворимого электролита, находящемуся в равновесии с осадком Kt_1An_1 , добавить соль, анионы которой с катионом Kt_1^+ также образуют малорастворимый электролит Kt_1An_2 , то осадок Kt_1An_1 будет растворяться, превращаясь в осадок Kt_1An_2 . Такой процесс происходит при условии:

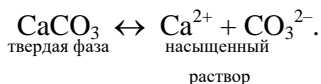
$$ПР_{Kt_1An_1} > ПР_{Kt_1An_2}$$

Таким образом, растворение одного осадка и образование нового осадка происходит, если уменьшается произведение растворимости вещества.



Влияние одноименного иона

Рассмотрим равновесный процесс (7.1), происходящий на поверхности твердой фазы:



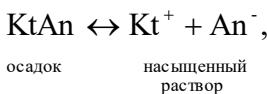
Если в насыщенном растворе малорастворимого электролита, например, карбоната кальция, увеличить концентрацию ионов Ca^{2+} , добавив к раствору некоторое количество хорошо растворимого CaCl_2 , то это вызовет уменьшение концентрации ионов CO_3^{2-} вследствие сдвига равновесия влево и образования некоторого дополнительного количества твердой фазы. Того же эффекта можно добиться, если добавить к такому раствору хорошо растворимый карбонат, например, Na_2CO_3 .

Увеличение концентрации одноименного иона в насыщенном растворе малорастворимого электролита приводит к уменьшению концентрации другого вида ионов. Величина же ПР остается постоянной при данной температуре.

Следствием этого является весьма важное правило. Растворимость осадка уменьшается, если насыщенный раствор содержит хорошо растворимый электролит, имеющий одноименный ион с малорастворимым электролитом.

Влияние ионной силы раствора

При введении электролитов в насыщенный раствор малорастворимого вещества ионная сила раствора возрастает. С увеличением ионной силы уменьшается активность ионов, так как усиливается их межйонное взаимодействие, уменьшается доля ионов, участвующих в равновесии с твердой фазой. Это уменьшение способствует сдвигу вправо равновесия с твердой фазой:



благодаря чему и происходит увеличение растворимости.

Таким образом, увеличение ионной силы раствора малорастворимого электролита увеличивает растворимость осадка.



Растворимость и произведение растворимости

Содержание вещества в насыщенном растворе малорастворимого вещества позволяет рассчитать:

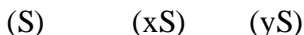
- молярную растворимость (S), которая показывает количество моль вещества, содержащегося в 1 л раствора, моль/л;
- растворимость вещества (L), которая показывает массу вещества в граммах, содержащуюся в 1 л раствора, г/л.

Для установления взаимосвязи между растворимостью и произведением растворимости рассмотрим равновесие на поверхности осадка:



осадок

насыщенный раствор



где S – молярная растворимость вещества, моль/л;

xS – концентрация ионов Kt^{y+} в растворе, моль/л;

yS – концентрация ионов An^{x-} в растворе, моль/л.

Используя общее выражение для ПР (формула 7.2), выразим произведение растворимости через молярную растворимость вещества (S):

$$\text{ПР} = (xS)^x \cdot (yS)^y = x^x y^y S^{(x+y)}. \quad (7.4)$$

Теперь можно определить молярную растворимость S (моль/л), используя величину ПР малорастворимого вещества:

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}}{x^x \cdot y^y}}. \quad (7.5)$$

Для расчета растворимости L (г/л) необходимо молярную растворимость S (моль/л) умножить на молярную массу вещества M (г/моль):

$$L = S \cdot M \text{ г/л}. \quad (7.6)$$

Уравнение (7.4) позволяет вычислить ПР данного вещества по его молярной растворимости (S) и, наоборот, зная ПР малорастворимого электролита, можно вычислить его молярную растворимость (S) в моль/л (уравнение 7.5), а затем растворимость L в г/л по уравнению 7.6.



Рассмотрим молярную растворимость S (моль/л) и произведение растворимости (ПР) для следующих типов малорастворимых электролитов:

$$\begin{array}{ll} \text{бинарного:} & S = \sqrt{\text{ПР}}; \quad \text{ПР} = S^2; \\ \text{CaCO}_3, \text{SrSO}_4 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{трехионного:} & S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}; \quad \text{ПР}_{\text{CaF}_2} = S(2S)^2 = 4S^3; \\ \text{CaF}_2, \text{Ag}_2\text{CrO}_4 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{четыреионного:} & S = \sqrt[4]{\frac{\text{ПР}}{27}}; \quad \text{ПР}_{\text{BiI}_3} = S(3S)^3 = 27S^4; \\ \text{Ag}_3\text{PO}_4, \text{BiI}_3 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{пятиионного:} & S = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{108}}; \quad \text{ПР}_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = (2S)^2(3S)^3 = 108S^5; \\ \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Bi}_2\text{S}_3 & \end{array}$$

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Вычислить растворимость CaCO_3 (моль/л и г/л), если $\text{ПР} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Решение. В системе устанавливается равновесие:



$S \qquad \qquad S \qquad \qquad S \quad \text{моль/л}$

Обозначим молярную растворимость CaCO_3 через S моль/л. Тогда концентрация каждого из ионов будет равна той же величине S моль/л, а произведение растворимости, выраженное через S , составит:

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S = S^2.$$

В этом случае молярную растворимость CaCO_3 в воде можно определить так:

$$S = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость L (г/л) определяем по формуле (7.5):

$$L = S \cdot M,$$

где S – молярная растворимость вещества, моль/л;

M – молярная масса вещества, г/моль.

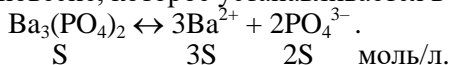
$$L = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$



Задача 2. Вычислить растворимость (моль/л и г/л), молярные концентрации ионов в насыщенном растворе $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, если $\text{ПР} = 6 \cdot 10^{-39}$.

Решение.

Рассмотрим равновесие, которое устанавливается в системе:



Обозначим молярную растворимость $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде через S моль/л. Тогда концентрация ионов Ba^{2+} будет равна величине $3S$ моль/л, а ионов PO_4^{3-} будет составлять $2S$ моль/л. Произведение растворимости, выраженное через S , составит:

$$\begin{aligned} \text{ПР} &= [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2; \\ \text{ПР} &= (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108 S^5. \end{aligned}$$

Для пятиионного малорастворимого электролита $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ соотношение между молярной растворимостью (S) и произведением растворимости (ПР) имеет вид:

$$\text{ПР} = 108 S^5.$$

Решая это уравнение относительно S , находим молярную растворимость $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде:

$$S = \sqrt[5]{\text{ПР}/108}; \quad S = \sqrt[5]{\frac{6}{108} \cdot 10^{-39}} = 0,89 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Для расчета растворимости L (г/л) необходимо молярную растворимость (S) умножить на молярную массу вещества (M).

$$L = S \cdot M;$$

$$L = 0,89 \cdot 10^{-8} \cdot 310 = 2,76 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

Концентрация ионов в насыщенном растворе над осадком составляет:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 3S; & [\text{Ba}^{2+}] &= 3 \cdot 0,89 \cdot 10^{-8} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л,} \\ [\text{PO}_4^{3-}] &= 2S; & [\text{PO}_4^{3-}] &= 2 \cdot 0,89 \cdot 10^{-8} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Задача 3. Произведение растворимости SrSO_4 составляет $3,2 \cdot 10^{-7}$. Вычислить молярную растворимость SrSO_4 . Во сколько раз уменьшится молярная растворимость SrSO_4 после прибавления к 1 л его насыщенного раствора 0,01 моль K_2SO_4 ?

Решение 1. *Вариант решения без учета ионной силы раствора.*

Рассмотрим равновесие, которое устанавливается в системе, и напишем выражение произведения растворимости бинарного малорастворимого электролита:





$$\text{ПР}_{\text{SrSO}_4} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Молярная растворимость SrSO_4 в воде равна:

$$S = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Теперь рассчитаем молярную растворимость SrSO_4 в 0,01 М растворе K_2SO_4 . Рассмотрим уравнения диссоциации солей:



Если обозначить через S моль/л растворимость SrSO_4 в 0,01 М растворе K_2SO_4 , то концентрация ионов Sr^{2+} составит S моль/л, а концентрация ионов SO_4^{2-} ($S+0,01$) моль/л, где 0,01 – дополнительная концентрация SO_4^{2-} , соответствующая 0,01 моль K_2SO_4 .

Так как осадок SrSO_4 находится в равновесии с раствором, то произведение концентраций его ионов в растворе (ПК) равно произведению растворимости этого вещества (ПР):

$$\begin{aligned} \text{ПК} &= \text{ПР} \\ [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] &= \text{ПР} \\ S(S + 0,01) &= 3,2 \cdot 10^{-7} \\ S^2 + 0,01S &= 3,2 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Учитывая, что S^2 весьма малая величина, которой можно пренебречь, получаем:

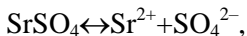
$$\begin{aligned} 0,01S &= 3,2 \cdot 10^{-7}, \\ S &= 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

По результатам расчета растворимость SrSO_4 в 0,01 М растворе K_2SO_4 меньше ее растворимости в воде приблизительно в

$$\frac{5,6 \cdot 10^{-4}}{3,2 \cdot 10^{-5}} = 17 \text{ раз.}$$

В действительности растворимость SrSO_4 убывает в меньшее число раз. Увеличение ионной силы насыщенного раствора SrSO_4 после добавления K_2SO_4 , является фактором, действующим в противоположном направлении, т. е. увеличивает растворимость SrSO_4 . С увеличением ионной силы раствора уменьшается активность ионов, в данном случае ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} , т.к. усиливается их межионное взаимодействие. Уменьшение доли ионов, находящейся в равновесии с твердой фазой SrSO_4 , способствует сдвигу равновесия процесса диссоциации вправо

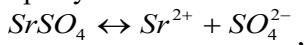




благодаря чему и происходит увеличение растворимости SrSO_4 в 0,01 М растворе K_2SO_4 .

Решение 2. *Вариант решения с учетом ионной силы раствора.*

Для равновесия, которое устанавливается в системе



напишем выражение произведения растворимости, используя активность ионов:

$$\text{ПР}_{\text{SrSO}_4} = a_{\text{Sr}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Рассчитаем ионную силу 0,01 М раствора K_2SO_4 по формуле (4.4). Причем, при вычислении общей ионной силы раствора можно пренебречь ионной силой раствора SrSO_4 :

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{K}^+} \cdot Z_{\text{K}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,03.$$

Пользуясь формулой (4.5), находим коэффициент активности двухвалентных ионов. При ионной силе, равной 0,03, коэффициент активности ионов стронция и сульфат-ионов в 0,01 М растворе K_2SO_4 составляет 0,51.

Молярную растворимость SrSO_4 в воде определим так:

$$S = \sqrt{\text{ПР}_{\text{SrSO}_4}}$$

$$S = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

После прибавления K_2SO_4 растворимость SrSO_4 уменьшается, обозначим ее через x моль/л; концентрация ионов Sr^{2+} также будет равна x моль/л. Тогда активность ионов Sr^{2+} составляет

$$a_{\text{Sr}^{2+}} = f_{\text{Sr}^{2+}} \cdot C_{\text{Sr}^{2+}};$$

$$a_{\text{Sr}^{2+}} = 0,51 x \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов SO_4^{2-} в растворе равна $(x+0,01)$ моль/л, где 0,01 – дополнительная концентрация ионов SO_4^{2-} , соответствующая 0,01 моль K_2SO_4 . Активность ионов SO_4^{2-} составляет:

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,51(x + 0,01) \text{ моль/л.}$$

Величина $\text{ПР}_{\text{SrSO}_4}$ остается постоянной, следовательно,

$$\text{ПР}_{\text{SrSO}_4} = a_{\text{Sr}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$



$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{SrSO}_4} &= 0,51x \cdot 0,51(x + 0,01) = 3,2 \cdot 10^{-7} \\ 0,51^2 x^2 + 0,51^2 \cdot 0,01x &= 3,2 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Пренебрегая малой величиной $0,51^2 x^2$, получаем

$$0,51^2 \cdot 0,01x = 3,2 \cdot 10^{-7};$$

$$x = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{0,01 \cdot 0,51^2} = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, молярная растворимость SrSO_4 в 0,01 М растворе K_2SO_4 составляет $1,23 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что меньше ее растворимости в воде приблизительно в

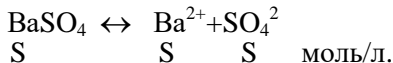
$$\frac{5,6 \cdot 10^{-4}}{1,23 \cdot 10^{-4}} = 4,6 \text{ раза.}$$

Итак, добавление хорошо растворимого сильного электролита к насыщенному раствору малорастворимого электролита с общим для них ионом действует двояко. С одной стороны, увеличение концентрации общего иона влечет за собой уменьшение растворимости малорастворимого соединения, а с другой стороны, благодаря увеличению ионной силы раствора, растворимость несколько увеличивается. Последнее явление получило название *солевого эффекта*.

Ниже приводится пример солевого эффекта, не осложненного участием ионов малорастворимого электролита в других, параллельно протекающих процессах.

Задача 4. Вычислить растворимость BaSO_4 ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) в 0,2 М растворе KNO_3 и сравнить ее с растворимостью той же соли в воде.

Решение. Рассмотрим равновесие, которое устанавливается в системе:



Ионная сила 0,2 М раствора KNO_3 равна 0,2 (расчет по формуле 4.4). При вычислении общей ионной силы можно пренебречь ионной силой раствора BaSO_4 , для которого $\mu = 4 \cdot 10^{-5}$.



Активность ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} равна каждая $0,24S$, где S – молярная растворимость BaSO_4 , моль/л, а $0,24$ – коэффициент активности этих ионов (таблица А.9). Активность каждого иона рассчитывается по формуле (4.1). Итак, получаем:

$$\begin{aligned}\text{ПР} &= a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \\ \text{ПР} &= (0,24S)^2, \\ 1,1 \cdot 10^{-10} &= (0,24S)^2 = 5,76 \cdot 10^{-2} S^2.\end{aligned}$$

Молярная растворимость BaSO_4 в $0,2 \text{ M}$ растворе KNO_3 составляет:

$$S = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{5,76 \cdot 10^{-2}}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Учитывая, что молярная растворимость BaSO_4 в воде равна

$$\sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

находим, что в $0,2 \text{ M}$ растворе KNO_3 растворимость BaSO_4 уве-

личилась в $\frac{4,3 \cdot 10^{-5}}{1,05 \cdot 10^{-5}} = 4$ раза.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называют произведением растворимости? Какое свойство вещества характеризуется этой величиной?

2. При каких условиях осадки выпадают, растворяются и находятся в равновесии с раствором?

3. Как связаны между собой произведение растворимости (ПР) и молярная растворимость вещества (S) для бинарных, трехионных, четырех- и пятиионных малорастворимых электролитов?

4. Как влияет на растворимость вещества введение в его насыщенный раствор одноименного иона?

5. В каких случаях происходит растворение осадков с образованием комплексных соединений?

6. Соли CaCO_3 и CaC_2O_4 имеют близкие значения ПР, однако первая из них растворяется в уксусной кислоте, а вторая – не растворяется. Чем это можно объяснить? Будет ли растворяться оксалат кальция в соляной кислоте?

7. Выпадет ли осадок при сливании насыщенных растворов: SrCl_2 и CaSO_4 ; CaCl_2 и SrSO_4 ?



8. В какой последовательности должны выпадать осадки, если к растворам, содержащим ионы: 1) Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и 2) Cl^- , I^- , Br^- , постепенно прибавлять: к первому – раствор Na_2SO_4 , а ко второму – раствор AgNO_3 ?

9. Какая из двух солей больше растворима и во сколько раз: CaSO_4 или BaSO_4 , BaCO_3 или SrCO_3 , PbI_2 или PbCl_2 ?

10. Почему в фильтрате из-под осадка CaCO_3 появляется муть при добавлении раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и этого не происходит при добавлении раствора Na_2SO_4 ?

11. Останется ли прозрачным фильтрат из-под осадка PbCl_2 , если к нему добавить раствор иодида калия?

12. Какой из сульфидов, FeS или MnS , осаждается при более низком значении pH раствора?

ЗАДАЧИ

207. В насыщенном растворе PbI_2 концентрация иодид ионов равна $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Найдите концентрацию ионов Pb^{2+} в этом растворе.

208. В насыщенном растворе PbCl_2 объемом 250 мл содержатся ионы Pb^{2+} количеством вещества $4 \cdot 10^{-3}$ моль. Чему равна концентрация ионов Cl^- в этом растворе и растворимость PbCl_2 ?

209. Чему равна концентрация каждого иона в насыщенном растворе Ag_2CO_3 , если при той же температуре ПР соли равно $6,15 \cdot 10^{-12}$?

210. В насыщенном растворе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ объемом 10 л содержится соль массой 3 г. Вычислите ее растворимость и найдите молярные концентрации каждого иона в этом растворе.

211. ПР (AgCl) = $1,4 \cdot 10^{-4}$ при 100 °C. Найдите растворимость AgCl в кипящей воде.

212. При 35°C ПР ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$) = $1,5 \cdot 10^{-32}$. Какова растворимость этой соли в г/л и молярная концентрация каждого иона в насыщенном растворе при той же температуре?

213. При комнатной температуре растворимость PbI_2 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ соответственно равны $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $1,7 \cdot 10^{-3}$ г/л. Чему равно ПР этих солей при той же температуре?

214. При данной температуре найдите значение ПР для солей по указанной растворимости, выраженной в г/л: SrCO_3 – 0,0059; Ag_2CO_3 – $3,17 \cdot 10^{-2}$; Ag_2CrO_4 – 0,022 и в моль/л: CaC_2O_4 – $4,2 \cdot 10^{-5}$; CaF_2 – $2,16 \cdot 10^{-4}$.



215. В насыщенном растворе CaSO_4 объемом 1 мл содержится соль массой 0,408 мг. Найдите ПР (CaSO_4).

216. При какой концентрации хромат-иона CrO_4^{2-} начнется выпадение осадка PbCrO_4 из раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ концентрации 0,1 моль/л?

217. В каком из насыщенных растворов, ZnS или CdS , концентрация сульфид ионов больше и во сколько раз?

218. Какая масса AgCl выделится в осадок при смешении растворов NaCl концентрации 0,5 моль/л и AgNO_3 концентрации 0,1 моль/л, если объем первого раствора равен 100 мл, а второго – 50 мл?

219. Какой объем раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/л потребуется для осаждения ионов Ca^{2+} из 5 %-ного раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 489 г?

220. Выпадет ли осадок BaSO_4 при добавлении раствора H_2SO_4 объемом 100 мл при концентрации 0,2 моль/л к раствору BaCl_2 того же объема, если молярная концентрация эквивалента этого раствора равна 0,2 моль/л? Будет ли добавленное количество серной кислоты эквивалентным или избыточным?

221. Выпадает ли осадок PbSO_4 , если к 1 л раствора H_2SO_4 при концентрации 0,001 моль/л добавить полностью переходящий в раствор твердый $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ количеством вещества $2 \cdot 10^{-4}$ моль?

222. К насыщенному раствору PbSO_4 объемом 125 мл прибавлен 0,5 %-ный раствор H_2SO_4 объемом 5 мл. Как изменится при этом концентрация ионов Pb^{2+} и растворимость соли?

223. Образуется ли осадок, если смешать насыщенный раствор CaSO_4 с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ того же объема и концентрацией 0,0248 г/л?

224. Кристаллогидрат $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,99 г был растворен в воде для осаждения BaSO_4 . Какой объем раствора H_2SO_4 молярной концентрации эквивалента 0,12 моль/л для этого потребуется?

225. Найдите минимальную концентрацию ионов OH^- , необходимую для осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из раствора FeCl_3 концентрации 0,1 моль/л.

226. Образуется ли осадок SrSO_4 , если смешать растворы SrCl_2 и K_2SO_4 молярной концентрации эквивалента 0,001 моль/л в равных объемах?



227. При кипячении осадка BaSO_4 с концентрированным раствором соды образуется более растворимый карбонат BaCO_3 . Определите, во сколько раз концентрация ионов CO_3^{2-} должна быть больше концентрации ионов SO_4^{2-} для того, чтобы эта реакция обмена имела место.

228. Осадки PbCl_2 и BaSO_4 массой по 0,5 г промыты водой объемом 100 мл для каждого. Какими массовыми долями (%) выразятся при этом потери, если считать промывные воды над осадком насыщенным раствором?

229. Вычислите и сравните растворимость CaCO_3 (г/л) в чистой воде и в растворе соды концентрации 0,1 моль/л.

230. Осадок CaC_2O_4 был промыт 1%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ объемом 250 мл. Какая масса ионов Ca^{2+} потеряется из осадка за счет растворения его в промывной жидкости, если считать, что над осадком она образует с ним равновесную систему? Во сколько раз увеличится эта потеря при замене раствора соли водой?



8. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ

<p>Массовая доля вещества</p> <p>W</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \%$ </div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-top: 10px; width: 60%; margin: auto;"> $w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho} \cdot 100 \%$ </div> <p> $m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества, г; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, г; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды (растворителя), г; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, мл; ρ – плотность раствора, г/мл или г/см³. </p>
<p>Молярная концентрация</p> <p>C_M, [моль/л]</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $C_M = \frac{\nu}{V_{\text{р-ра}}}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot V_{\text{р-ра}}}$ </div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-top: 10px; width: 60%; margin: auto;"> $C_M = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot V_{\text{р-ра}}}$ </div> <p> ν – количество вещества, моль; $m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л или мл, соответственно. </p>
<p>Моляльная концентрация</p> <p>C_m, [моль/кг]</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $C_m = \frac{\nu}{m_{\text{р-рителя}}}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $C_m = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot m_{\text{р-рителя}}}$ </div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-top: 10px; width: 60%; margin: auto;"> $C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-рителя}}}$ </div> <p> $m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль; ν – количество вещества, моль. $m_{\text{р-рителя}}$ – масса растворителя, кг или г, соответственно. </p>



<p>Нормальная концентрация или молярная концентрация эквивалента</p> <p>C_H, [моль/л]</p>	<div data-bbox="325 161 560 308"> $C_H = \frac{n_{\text{э}}}{V_{p-pa}}$ </div> <div data-bbox="630 161 944 308"> $C_H = \frac{m_{\text{б-ва}}}{m_{\text{э}} \cdot V_{p-pa}}$ </div> <div data-bbox="455 320 865 442"> $C_H = \frac{m_{\text{б-ва}} \cdot 1000}{m_{\text{э}} \cdot V_{p-pa}}$ </div> <p>$n_{\text{э}}$ – число эквивалентных масс или число молярных масс эквивалента вещества; $m_{\text{б-ва}}$ – масса вещества, г; $m_{\text{э}}$ – эквивалентная масса вещества или молярная масса эквивалента вещества, г/моль. V_{p-pa} – объем раствора, л или мл, соответственно.</p>
<p>Титр раствора</p> <p>T, [г/мл]</p>	<div data-bbox="526 638 742 774"> $T = \frac{m_{\text{б-ва}}}{V_{p-pa}}$ </div> <p>$m_{\text{б-ва}}$ – масса вещества, г; V_{p-pa} – объем раствора, мл.</p>
<p>Взаимосвязь концентраций</p>	<div data-bbox="432 850 841 946"> $C_m = \frac{w \cdot 1000}{(100 - w) \cdot M}$ </div> <div data-bbox="356 957 627 1026"> $C_M \cdot M = 10 \cdot \rho \cdot w$ </div> <div data-bbox="654 957 926 1026"> $C_H \cdot m_{\text{э}} = 10 \cdot \rho \cdot w$ </div> <div data-bbox="356 1038 627 1139"> $C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w}{M}$ </div> <div data-bbox="654 1038 926 1139"> $C_H = \frac{10 \cdot \rho \cdot w}{m_{\text{э}}}$ </div> <div data-bbox="356 1152 627 1220"> $C_M \cdot M = C_H \cdot m_{\text{э}}$ </div> <div data-bbox="654 1152 926 1220"> $C_{H_1} \cdot V_1 = C_{H_2} \cdot V_2$ </div> <div data-bbox="356 1233 627 1334"> $T = \frac{C_H \cdot m_{\text{э}}}{1000}$ </div> <div data-bbox="654 1233 926 1334"> $T = \frac{C_M \cdot M}{1000}$ </div>



<p>Уравнение состояния. Уравнение Менделеева–Клапейрона</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-bottom: 10px;"> $P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-bottom: 10px;"> $P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$ </div> </div> <p> P – давление, кПа; V – объем, л; ν – количество вещества, моль; R – газовая постоянная, равная 8,314 кПа·л/(моль·К); m – масса вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль; T – абсолютная температура, К. </p>
<p>Осмотическое давление раствора. Закон Вант-Гоффа</p> <p>$P_{осм}$, [кПа]</p>	<p><u>Растворы неэлектролитов:</u></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px 0;"> $P_{осм} = C_M \cdot R \cdot T$ </div> <p><u>Растворы электролитов:</u></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px 0;"> $P_{осм} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$ </div> <p><u>Расчет молярной массы вещества (неэлектролита):</u></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px 0;"> $P_{осм} = \frac{m_{в-ва} \cdot 1000}{M \cdot V_{p-pa}} \cdot R \cdot T$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px 0;"> $M = \frac{m_{в-ва} \cdot 1000}{P_{осм} \cdot V_{p-pa}} \cdot R \cdot T$ </div> <p> C_M – молярная концентрация, моль/л; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К) или 8,31 кПа · л/(моль·К); T – абсолютная температура, К; i – изотонический коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа. </p>



Давление
насыщенного
пара
разбавленных
растворов.
Закон Рауля

P, [кПа]

$$P = P_o \cdot \frac{N}{N + n}$$

P_o и P – давление насыщенного пара растворителя и раствора, кПа;

n – число моль растворенного вещества;

N – число моль растворителя.

$\frac{N}{N + n}$ – молярная доля растворителя.

$$\frac{P_o - P}{P_o} = \frac{n}{N + n}$$

$$\frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n}{N + n}$$

ΔP – понижение давления пара над раствором, кПа;

$\frac{\Delta P}{P_o}$ – относительное понижение давления пара;

$\frac{n}{N + n}$ – молярная доля растворенного вещества.

Растворы неэлектролитов:

$$\frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n}{N + n}$$

$$\frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n}{N}$$

при $n \ll N$

Растворы электролитов:

$$\frac{\Delta P}{P_o} = i \cdot \frac{n}{N + in}$$

$$\frac{\Delta P}{P_o} = i \cdot \frac{n}{N}$$

при $n \ll N$



<p>Повышение температуры кипения растворов. Закон Рауля</p> <p>$\Delta t_{\text{кип.}}$</p>	$t_{\text{кип. p-ра}} = t_{\text{кип. p-рителя}} + \Delta t_{\text{кип.}}$ <p><u>Растворы неэлектролитов:</u></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot C_m$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{p-рителя}}}$</div> </div> <p>Эбуллиоскопический метод определения молярной массы неэлектролита:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;">$M = K_{\text{э}} \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_{\text{p-рителя}}}$</div> <p><u>Растворы электролитов:</u></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;">$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{э}} \cdot C_m$</div> <p>$C_m$ – моляльная концентрация, моль/кг; $K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая константа растворителя,</p> <p>для воды $K_{\text{э}} = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{моль}}$;</p> <p>i – изотонический коэффициент.</p> <p>Значения $K_{\text{э}}$ для растворителей приведены в таблице А.12.</p>
<p>Понижение температуры кристаллизации (замерзания) растворов. Закон Рауля</p> <p>$\Delta t_{\text{зам.}}$</p>	$t_{\text{зам. p-ра}} = t_{\text{зам. p-рителя}} - \Delta t_{\text{зам.}}$ <p><u>Растворы неэлектролитов:</u></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_m$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{p-рителя}}}$</div> </div> <p>Криоскопический метод определения молярной массы неэлектролита:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;">$M = K_{\text{к}} \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{p-рителя}}}$</div> <p><u>Растворы электролитов:</u></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;">$\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{к}} \cdot C_m$</div> <p>$C_m$ – моляльная концентрация, моль/кг; $K_{\text{к}}$ – криоскопическая константа растворителя,</p> <p>для воды $K_{\text{к}} = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{моль}}$;</p> <p>i – изотонический коэффициент.</p> <p>Значения $K_{\text{к}}$ для растворителей приведены в таблице А.12.</p>



<p>Изотонический коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа (способы определения)</p> <p>i</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $i = \frac{P_{осм}(практи.)}{P_{осм}(теор.)}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $i = \frac{\Delta P(практи.)}{\Delta P(теор.)}$ </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $i = \frac{\Delta t_{зам.}(практи.)}{\Delta t_{зам.}(теор.)}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $i = \frac{\Delta t_{кип.}(практи.)}{\Delta t_{кип.}(теор.)}$ </div> </div> <p>Значения $P_{осм.}(теор.)$ рассчитывают по основному уравнению Вант-Гоффа.</p> <p>Значения ΔP (теор.), $\Delta t_{зам.}(теор.)$ и $\Delta t_{кип.}(теор.)$ рассчитывают по формулам закона Рауля для неэлектролитов.</p>
<p>Степень диссоциации или ионизации электролита</p> <p>α</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $\alpha = \frac{C}{C_0}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 45%;"> $\alpha = \frac{n}{N}$ </div> </div> <p>C_0 – начальная молярная концентрация, моль/л; C – концентрация диссоциированного электролита, моль/л; n – число диссоциированных молекул электролита; N – исходное число молекул электролита.</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: 60%;"> $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ </div> <p>i – изотонический коэффициент; n – число ионов, на которое распадается молекула электролита.</p>
<p>Способы определения степени диссоциации (ионизации) электролита</p>	<p><u>По температуре замерзания раствора :</u></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: 60%;"> $\alpha = \frac{t_{зам}}{K_K \cdot C_m} - 1$ </div> <p><u>По электропроводности раствора :</u></p> <p>(формула Аррениуса)</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: 60%;"> $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ </div> <p>K_K – криоскопическая константа растворителя, кг · °С/моль, таблица А.12; C_m – моляльная концентрация, моль/кг; λ_v и λ_{∞} – эквивалентная и предельная электропроводности раствора, соответственно, См · м²/моль, таблица А.7.</p>



<p>Электропроводность раствора G, [См]</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$G = \frac{1}{R}$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$G = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$G = \chi \cdot \frac{S}{l}$</div> </div> <p>R – электрическое сопротивление, Ом; ρ – удельное сопротивление, Ом · м; S – площадь поверхности электрода, м²; l – расстояние между электродами, м; χ – удельная электропроводность, См/м.</p>
<p>Удельная электропроводность раствора $\chi, \left[\frac{\text{См}}{\text{м}} \right]$</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\chi = \frac{1}{\rho}$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\chi = C_H \cdot \alpha \cdot F(U_{Kt} + U_{An}) \cdot 10^3$</div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px 0;"> $F \cdot U_{Kt} = \lambda_{Kt} \quad F \cdot U_{An} = \lambda_{An}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px 0;"> $\chi = C_H \cdot \alpha (\lambda_{Kt} + \lambda_{An}) \cdot 10^3$ </div> <p>ρ – удельная электропроводность, См/м; C_H – нормальная концентрация, моль/л; α – степень диссоциации (ионизации); F – постоянная Фарадея, Кл/моль; U_{Kt} и U_{An} – абсолютные скорости движения катиона и аниона, м²/(В·с); λ_{Kt} и λ_{An} – эквивалентные электропроводности катиона и аниона или подвижности ионов, См·м²/моль.</p>
<p>Эквивалентная электропроводность $\lambda_v,$ $\left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right]$</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\lambda_v = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C_H}$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\lambda_v = \chi \cdot V$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">$\lambda_v = \alpha (\lambda_{Kt} + \lambda_{An})$</div> </div> <p>$\chi$ – удельная электропроводность, См/м; C_H – нормальная концентрация, моль/л;</p> <p>V – разведение раствора, $V = \frac{1}{C} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{моль} ;$</p> <p>$\lambda_{Kt}$ и λ_{An} – эквивалентная электропроводность катиона и аниона, соответственно, См · м²/моль.</p> <p><u>Для слабых электролитов:</u> $K = \frac{C \lambda^2}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}$</p> <p><u>Для сильных электролитов:</u> $\lambda = \lambda_{\infty} - A \sqrt{C_H} ;$</p> <p>$\lambda_{\infty}$ – предельная эквивалентная электропроводность, табл. 7..</p>



<p>Предельная эквивалентная электропроводность. Закон Кольрауша λ_{∞} $\left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right]$</p>	$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty_{\text{Kt}}} + \lambda_{\infty_{\text{An}}}$ <p>(закон Кольрауша) $\lambda_{\infty_{\text{Kt}}}$ и $\lambda_{\infty_{\text{An}}}$ – предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона или предельные подвижности ионов, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Значения предельных подвижностей ионов даны в таблице А.7.</p>
<p>Соотношение между эквивалентной и предельной электропроводностью раствора</p>	$\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \alpha \cdot f_{\lambda}$ <p><u>Для сильных электролитов:</u> $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = f_{\lambda}$ при $\alpha \approx 1$ f_{λ} – коэффициент электропроводности. <u>Для слабых электролитов:</u> $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \alpha$ при $f_{\lambda} = 1$ (формула Аррениуса.</p>
<p>Числа переноса</p>	$\frac{t_{\text{Kt}}}{t_{\text{An}}} = \frac{\lambda_{\text{Kt}}}{\lambda_{\text{An}}}$ $t_{\text{Kt}} + t_{\text{An}} = 1$ $t_{\text{Kt}} = \frac{\lambda_{\text{Kt}}}{\lambda_{\text{Kt}} + \lambda_{\text{An}}}$ $t_{\text{An}} = \frac{\lambda_{\text{An}}}{\lambda_{\text{Kt}} + \lambda_{\text{An}}}$ <p>t_{Kt} и t_{An} – числа переноса катионов и анионов, соответственно.</p>
<p>Концентрация ионов в растворе</p>	$C = \alpha \cdot n \cdot C_o$ <p>α – степень диссоциации (ионизации); C_o – молярная концентрация электролита, моль/л; n – количество данного вида ионов в молекуле.</p>
<p>Концентрация недиссоциированных молекул</p>	$C_{\text{недис.}} = C_o - \alpha \cdot C_o$ <p>C_o – молярная концентрация электролита, моль/л; α – степень диссоциации (ионизации).</p>



<p>Константа ионизации слабых электролитов</p> <p>K</p>	$\text{KtAn} \leftrightarrow \text{Kt}^+ + \text{An}^-$ $K = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]}$ $K = \frac{C_o \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$ $K = \frac{C_o \cdot \lambda^2}{\lambda_{\infty} \cdot (\lambda_{\infty} - \lambda)}$ <p>Условия применения формулы: $\alpha > 0,1$ и $\frac{C_o}{K} < 100$.</p> <p>$[\text{Kt}^+]$ и $[\text{An}^-]$ – молярные концентрации катионов и анионов в растворе; моль/л; $[\text{KtAn}]$ – молярная концентрация неионизированных молекул электролита; моль/л; α – степень диссоциации (ионизации).. λ и λ_{∞} – эквивалентная и предельная электропроводности, соответственно, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Значения констант ионизации кислот и оснований приведены в таблице А.6.</p>
<p>Закон разбавления Оствальда</p>	$K = C_o \cdot \alpha^2$ $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_o}}$ <p>$\alpha \leq 0,1$ и $\frac{C_o}{K} \geq 100$</p> <p>Формулы для упрощенного расчета.</p> $[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = \sqrt{\frac{K}{C_o}} \cdot C_o = \sqrt{K \cdot C_o}$ <p>C_o – молярная концентрация электролита, моль/л.</p>
<p>Концентрация ионов водорода в растворах слабой кислоты</p>	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{0(\kappa-\text{мт})}}$ $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \lg C_{0(\kappa-\text{мт})}$ <p>при $\alpha \leq 0,1$ или $\frac{C_o}{K} \geq 100$</p> <p>K_a – константа ионизации или диссоциации кислоты; $C_{0(\kappa-\text{ты})}$ – молярная концентрация кислоты, моль/л; pKa – показатель кислотности $\boxed{\text{pKa} = -\lg K_a}$</p> <p>Значения K_a и pKa приведены в таблице А.6.</p>



<p>Концентрация ионов OH^- в растворах слабого основания</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{б}} \cdot C_{\text{O(осн.)}}}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{б}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{O(осн.)}}$ </div> </div> <p style="text-align: center;">при $\alpha \leq 0,1$ или $\frac{C_0}{K} \geq 100$</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{б}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{Oосн}}$ </div> </div> <p> $K_{\text{б}}$ – константа ионизации основания; $C_{\text{O(осн.)}}$ – молярная концентрация основания, моль/л; $\text{pK}_{\text{б}}$ – показатель основности : </p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\text{pK}_{\text{б}} = -\lg K_{\text{б}}$ </div> <p style="text-align: center;">Значения $K_{\text{б}}$ и $\text{pK}_{\text{б}}$ приведены в таблице А.6.</p>
<p>Разбавленные растворы сильных электролитов при концентрации $10^{-1} \div 10^{-4}$ моль/л</p>	<p><u>Раствор сильной кислоты</u></p> <p>одноосновной:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $[\text{H}^+] = C_{\text{к-ты}}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}}$ </div> </div> <p>(HCl и др.)</p> <p>двухосновной:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $[\text{H}^+] = 2 \cdot C_{\text{к-ты}}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\text{pH} = -\lg(2 \cdot C_{\text{к-ты}})$ </div> </div> <p>(H₂SO₄ и др.)</p> <p><u>Раствор щелочи:</u></p> <p>одноатомной</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $[\text{OH}^-] = C_{\text{щелочи}}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\text{pOH} = -\lg C_{\text{щелочи}}$ </div> </div> <p>(NaOH и др.)</p> <p>двухатомной</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $[\text{OH}^-] = 2 \cdot C_{\text{щелочи}}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> $\text{pOH} = -\lg(2 \cdot C_{\text{щелочи}})$ </div> </div> <p>(Ca(OH)₂ и др.)</p>



<p>Активность ионов в растворах сильных электролитов</p> <p>a, [моль/л]</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $a = f \cdot C$ </div> <p>f – коэффициент активности, таблица А.9; C – аналитическая молярная концентрация, моль/л;</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin: 10px 0;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;"> $a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;"> $a_{\text{OH}^-} = f_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}$ </div> </div> <p>При разбавлении раствора: $f \rightarrow 1$ и $a \rightarrow C$.</p>
<p>Ионная сила раствора, μ.</p> <p>Формула Льюиса–Рендела</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2)$ </div> <p>C_1, C_2 и C_n – молярная концентрация ионов, моль/л; Z_1, Z_2 и Z_n – заряды ионов.</p>
<p>Коэффициент активности иона, f.</p> <p>Формула Дебая-Хюккеля</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\lg f = - \frac{A \cdot Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$ </div> <p>A – множитель, который зависит от температуры; при 20°C $A = 0,5$; Z – заряд иона; μ – ионная сила раствора.</p> <p><u>Расчет коэффициента активности при $\mu \leq 0,01$:</u></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu}$ </div>



<p>Ионное произведение воды</p> <p>K_w</p>	<div data-bbox="328 167 573 239">$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$</div> <div data-bbox="647 180 823 231">$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$</div> <div data-bbox="843 196 944 223">при 25 °C</div> <div data-bbox="508 247 775 320">$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$</div> <div data-bbox="435 362 623 445">$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$</div> <div data-bbox="665 357 859 453">$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$</div> <div data-bbox="399 472 613 569">$a_{H^+} = \frac{K_w}{a_{OH^-}}$</div> <div data-bbox="702 472 863 569">$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$</div> <p>Значения K_w при разных температурах приведены в таблице А.3</p>
<p>Водородный показатель</p> <p>pH</p>	<div data-bbox="524 727 760 788">$pH = -\lg [H^+]$</div> <div data-bbox="524 815 750 888">$pH = -\lg a_{H^+}$</div> <p>$[H^+]$ – молярная концентрация иона, моль/л; a_{H^+} – активность иона, моль/л.</p>
<p>Гидроксид- ный показа- тель</p> <p>pOH</p>	<div data-bbox="361 1070 608 1131">$pOH = -\lg [OH^-]$</div> <div data-bbox="694 1082 931 1134">$pOH = -\lg a_{OH^-}$</div> <div data-bbox="530 1212 791 1289">$pH + pOH = 14$</div> <p>$[OH^-]$ – молярная концентрация гидроксид-иона, моль/л; a_{OH^-} – активность гидроксид-иона, моль/л.</p>



<p>Произведение растворимости</p> <p>ПР</p>	$\underset{\text{S}}{\text{Kt}}_x \underset{\text{yS}}{\text{An}}_y \leftrightarrow x\text{Kt}^{y+} + y\text{An}^{x-}$ <p>S – молярная растворимость электролита, моль/л; xS – концентрация катионов в растворе, моль/л; yS – концентрация анионов в растворе, моль/л;</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\text{ПР} = [\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\text{ПР} = (xS)^x \cdot (yS)^y = x^x y^y S^{(x+y)}$ </div> <p>Значения ПР малорастворимых электролитов приведены в таблице А.2.</p>
<p>Молярная растворимость</p> <p>S, [моль/л]</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $S = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}}{x^x \cdot y^y}}$ </div> <p>Бинарный электролит:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> $\text{ПР} = S^2$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> $S = \sqrt{\text{ПР}}$ </div> </div> <p>Трехионный электролит:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\text{ПР} = S(2S)^2 = 4S^3$ </div> <p>Четырехионный электролит:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\text{ПР} = S(3S)^3 = 27S^4$ </div> <p>Пятиионный электролит:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $\text{ПР} = (2S)^2 (3S)^3 = 108S^5$ </div>
<p>Растворимость малорастворимого вещества</p> <p>L, [г/л]</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $L = S \cdot M$ </div> <p>S – молярная растворимость, моль/л; M – молярная масса, г/моль.</p>



9. ОТВЕТЫ

1. Физико-химические свойства растворов неэлектролитов

1. $P = 100$ кПа; $V = 1$ л
2. 1:1; 1:150; 1:1000
3. $P = 2,269 \cdot 10^5$ Па; $1,815 \cdot 10^6$ Па; $5,672 \cdot 10^4$ Па
4. $P = 7,98 \cdot 10^5$ Па; $9,97 \cdot 10^5$ Па
5. $P = 1,246 \cdot 10^5$ Па; $P = 4,986 \cdot 10^6$ Па
6. $P = 1,389 \cdot 10^6$ Па
7. $P = 8,257 \cdot 10^5$ Па
8. $P = 1,29 \cdot 10^6$ Па
9. 1:3
10. $m = 18,0$ г
11. $C_M = 0,0005$ моль/л
12. $m = 19,93$ г
13. 1 %
14. $m = 3,2$ г
15. а) нет; б) да
16. $C_M = 0,051$ моль/л
17. $V = 45$ л
18. $C_M = 0,3327$ моль/л
19. $C_M = 0,0832$ моль/л; $C_M = 1,664$ моль/л
20. $P = 2,269 \cdot 10^5$ Па; $t = 74$ °С
21. в 1,14 раза
22. $M_r = 92,07$
23. $M_r = 189,3$
24. $M_r = 180$
25. —
26. $M_r = 6,99 \cdot 10^4$
27. а) $P = 156,7$ гПа; б) $156,0$ гПа; в) $156,1$ гПа
28. $P = 248$ гПа
29. 1:17
30. $P = 980,5$ гПа
31. $P = 41,4$ Па
32. $m = 13,67$ г
33. $m = 388,5$ г
34. $P = 53,2$ гПа
35. $M_r = 180,1$
36. 2,37:1
37. $M_r = 60,3$
38. $M_r = 74,0$
39. $t_{\text{кип.}} = 100,52$ °С; $t_{\text{зам.}} = -1,86$ °С
40. а) $t_{\text{зам.}} = -0,558$ °С; б) $-0,744$ °С; в) $-0,465$ °С
41. $m = 18,39$ г; $m = 65,77$ г



42. а) $t_{\text{кип.}} = 100,016\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{зам.}} = -0,056\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) $t_{\text{кип.}} = 101,52\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{зам.}} = -5,44\text{ }^{\circ}\text{C}$
 43. а) $\Delta t_{\text{зам.}} = 1,59\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) $\Delta t_{\text{кип.}} = 0,26\text{ }^{\circ}\text{C}$
 44. Раствор глицерина
 45. $M = 45,9\text{ г/моль}$
 46. $M_r = 92$
 47. а) $M_r = 180$; б) $M_r = 34$
 48. M_r ; 7,84 раза; да
 49. $M_r = 152,2$
 50. $M_r = 72,0$
 51. $M_r = 94$
 52. $M_r = 119,3$
 53. $t_k = 100,16\text{ }^{\circ}\text{C}$
 54. 4
 55. S_8
 56. 2
 57. $K_3 = 1,72$
 58. $-22,3\text{ }^{\circ}\text{C}$
 59. $-35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
 60. 5:3

2. Теория электролитической диссоциации. Методы определения степени ионизации

61. $\alpha = 0,480$; $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 3,311 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$; $C = 3,593 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$
 62. $\alpha = 0,616$; $[\text{Na}^{+}] = 3,214\text{ моль/л}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,61\text{ моль/л}$
 63. $\alpha = 0,743$; $[\text{Al}^{3+}] = 3,408 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$; $[\text{Cl}^{-}] = 0,102\text{ моль/л}$
 64. $i = 1,86$; $\alpha = 0,86$
 65. $\alpha = 0,62$
 66. $i = 1,52$; $\alpha = 0,26$
 67. $i = 2,51$; $\alpha = 0,755$; $[\text{Ba}^{2+}] = 8,6 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$; $[\text{Cl}^{-}] = 0,172\text{ моль/л}$
 68. $i = 1,842$; $\alpha = 0,84$
 69. $\alpha = 0,896$
 70. $i = 1,865$; $\alpha = 0,865$
 71. $\alpha = 0,727$
 72. $\alpha = 0,678$; $[\text{Ag}^{+}] = [\text{NO}_3^{-}] = 0,155\text{ моль/л}$
 73. $\alpha = 0,65$; $[\text{Mg}^{2+}] = 0,26\text{ моль/л}$; $[\text{Cl}^{-}] = 0,46\text{ моль/л}$
 74. $\alpha = 0,963$; $[\text{Ba}^{2+}] = 0,134\text{ моль/л}$; $[\text{Cl}^{-}] = 0,267\text{ моль/л}$
 75. $C_m = 0,1\text{ моль/кг}$; $\alpha = 0,836$
 76. $\alpha = 0,575$; $[\text{Ba}^{2+}] = 5,94 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$; $[\text{NO}_3^{-}] = 0,119\text{ моль/л}$
 77. $C_m = 0,3698\text{ моль/кг}$; $i = 1,858$; $\alpha = 0,858$
 78. $i = 2,29$; $\alpha = 0,645$
 79. $\alpha = 0,774$



80. $\alpha = 0,731$
81. $\alpha = 0,86$
82. $\alpha = 0,705$; $[\text{Mg}^{2+}] = 0,403$ моль/л; $[\text{Cl}^-] = 0,807$ моль/л
83. $i = 2,46$; $\alpha = 0,73$
84. $\alpha = 0,905$; $[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = 4,525 \cdot 10^{-2}$ моль/л
85. $i = 2,95$; $\alpha = 0,65$
86. $\alpha = 0,707$; $[\text{Pb}^{2+}] = 3,536 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 7,072 \cdot 10^{-2}$ моль/л
87. $\alpha = 0,726$; $[\text{Ba}^{2+}] = 3,635 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{Cl}^-] = 7,27 \cdot 10^{-2}$ моль/л
88. $\alpha = 0,905$
89. $\alpha = 0,77$
90. $\lambda_v = 125,88 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль; $\alpha = 0,839$
91. $\lambda_v = 6,36 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль; $\alpha = 1,57\%$
92. $\lambda_v = 72,87 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль; $\alpha = 0,46$
93. $G = 1.374 \cdot 10^{-2}$ См
94. $U = 10.2$ В
95. $\chi = 0.76$ См/м; $\lambda_v = 38 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль
96. $\lambda_v = 10,4 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль
97. $\lambda_\infty = 117,1 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль
98. $S = 9.79 \cdot 10^{-6}$ моль/л
99. $61.9 \cdot 10^{-4}$; $71.4 \cdot 10^{-4}$; $6.415 \cdot 10^{-4}$; $7.399 \cdot 10^{-4}$
100. $C = 5.01 \cdot 10^{-4}$ моль/л
101. $K = 1.76 \cdot 10^{-5}$
102. $C = 0.177$ моль/л; $\lambda = 2.737 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль
103. $C = 0.0013$ моль/л; $\lambda = 5.08 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль
104. $\lambda_\infty = 392.2 \cdot 10^{-4}$ (См · м²)/моль;
105. $f_\lambda = 0.845$

3. Степень и константа ионизации слабых электролитов.

Смещение ионных равновесий.

Действие одноимённого иона

106. $\alpha = 0,2$
107. $K = 1 \cdot 10^{-4}$
108. $K = 1,91 \cdot 10^{-4}$
109. $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,58 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $K = 1,84 \cdot 10^{-5}$
110. $K = 1,71 \cdot 10^{-5}$
111. $\alpha = 1,761 \cdot 10^{-4}$
112. $[\text{H}^+] = 0,173$ моль/л
113. $\alpha = 4,195 \cdot 10^{-2}$
114. $\alpha = 0,02$
115. $K = 6,4 \cdot 10^{-5}$



116. $C_M = 0,414$ моль/л; $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-3}$
 117. $K = 4,24 \cdot 10^{-4}$
 118. $K = 7,2 \cdot 10^{-10}$
 119. $K = 6,4 \cdot 10^{-5}$
 120. $C_M = 2,88 \cdot 10^{-4}$ моль/л
 121. $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 9,58 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $K = 1,841 \cdot 10^{-5}$
 122. $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 9,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 4,907 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $K = 1,743 \cdot 10^{-5}$
 123. $[\text{HCN}] = 1,55 \cdot 10^{-4}$ моль/л
 124. $K = 1,511 \cdot 10^{-5}$
 125. $K = 4,5 \cdot 10^{-7}$
 126. $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 127. 300 мл
 128. $[\text{H}^+] = 8,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\alpha = 1,74 \cdot 10^{-3}$
 129. $[\text{H}^+] = 6,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л
 130. Уменьшится в 38 раз
 131. $[\text{OH}^-] = 1,17 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 132. Уменьшится в 53 раза
 133. Уменьшится в 10,7 раз
 134. Уменьшится в 8,3 раз
 135. Уменьшится в 10 раз

4. Растворы сильных электролитов.

Межионное взаимодействие. Активность.

Коэффициент активности. Ионная сила раствора

136. $\mu = 0,13$
 137. $\mu = 0,33$
 138. $\mu = 0,11$
 139. $\mu = 0,09$; $a_{\text{Fe}^{3+}} = 1,92 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $a_{\text{Cl}^-} = 2,41 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $a_{\text{Ba}^{2+}} = 3,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $a_{\text{NO}_3^-} = 1,54 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 140. $\mu = 0,06$; $a_{\text{Na}^+} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 4,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $a_{\text{Al}^{3+}} = 1,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $a_{\text{Cl}^-} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 141. $\mu = 2,11$
 142. $C_M = 0,01$ моль/л
 143. $\mu = 1$; $\mu = 6$; $\mu = 3$
 144. $a_{\text{Ca}^{2+}} = 8,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $a_{\text{Cl}^-} = 3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л



145. $a_{OH^-} = 7,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 146. $a_{OH^-} = 1,734 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 147. $\mu = 0,2$
 148. $a_{Ca^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 8,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 149. $a_{Br^-} = 0,14$ моль/л; $a_{Br^-} = 1,734 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 150. $a_{Cl^-} = 8,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 151. $\mu = 0,05$; $\mu = 0,15$; $\mu = 0,15$; $\mu = 0,75$
 152. $\mu = 0,794$
 153. $a_{H^+} = 9,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 154. $a_{Br^-} = 3,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

5. Ионизация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидроксидный показатель

155. $K = 2,3 \cdot 10^{-17}$; $\alpha = 6,48 \cdot 10^{-10}$;
 156. В 1,82 раза
 157. $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-7}$; $\alpha = 1,33 \cdot 10^{-8}$;
 158. В 7,41 раза
 159. pH = 7,48; 7,08; 6,63
 160. 10
 161. Первый раствор более кислый; в первом растворе $[H^+]$ больше в 7,94 раза
 162. $[H^+] = 2,239 \cdot 10^{-6}$ моль/л;
 163. pH = 4,3; pH = 6,15164. а) $[H^+] = 5,012 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[OH^-] = 1,995 \cdot 10^{-10}$ моль/л;
 б) $[H^+] = 1,585 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $[OH^-] = 6,309 \cdot 10^{-7}$ моль/л;
 165. pH = 1,3
 166. pOH = 2,17; pH = 11,83;
 167. pH = 0,523
 168. $[OH^-] = 1,923 \cdot 10^{-10}$ моль/л; pH = 4,284; pOH = 9,716
 169. pOH = 3,77; pH = 10,23
 170. $[H^+] = 2,512 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[OH^-] = 3,981 \cdot 10^{-10}$ моль/л;
 171. $a_{OH^-} = 6,768 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $a_{OH^-} = 3,981 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 172. $a_{H^+} = 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л;
 173. В первом растворе $[H^+]$ больше в 2 раза
 174. До одного литра



6. Вычисление концентрации, активности ионов. рН в растворах сильных и слабых кислот, оснований

175. $\text{pH} = 1,24$
176. В растворе HCl $\text{pH} = 1,07$; при разбавлении 3,01
177. $[\text{OH}^-] = 9,38 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH} = 10,97$; $\text{pOH} = 3,03$
178. $[\text{H}^+] = 4,17 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH} = 3,38$
179. $\text{pH} = 1,7$
180. $\text{pH} = 10,62$; концентрация уменьшится в 710 раз
181. $\text{pH} = 1,08$
182. $\text{pH} = 3,89$
183. $\text{pH} = 10,12$
184. $\text{pH} = 1,08$
185. В растворе уксусной кислоты $[\text{H}^+]$ в 168 раз, а в соляной – в 10546 раз больше, чем в растворе HCN
186. $\text{pH} = 1,37$
187. $[\text{H}^+] = 4,47 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 2,47 \cdot 10^{-7}$ моль/л
188. В 28 раз
189. а) $\text{pH} = 4,02$; б) $\text{pH} = 5,12$
190. $[\text{H}^+] = 2,24 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\text{pH} = 4,65$
191. а) $\text{pH} = 5,12$; б) $\text{pH} = 6,35$
192. $\text{pH} = 9,62$
193. $[\text{H}^+] = 8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} = 2,08$
194. $[\text{H}^+] = 5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} = 2,24$
195. $[\text{H}^+] = 8,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH} = 3,09$
196. $[\text{H}^+] = 2,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 4,48 \cdot 10^{-12}$ моль/л
197. $\text{pH} = 4,95$
198. $a_{\text{OH}^-} = 0,168$ моль/л; $\text{pH} = 13,23$; $\text{pOH} = 0,77$
199. а) Увеличится на 2 единицы; б) Уменьшится на 6 единиц
200. а) Увеличится на 2 единицы; б) Уменьшится на 2 единицы
201. $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH} = 3,52$
202. $\text{pH} = 9,09$
203. В растворе уксусной кислоты $[\text{H}^+]$ больше в 168 раз
204. pH увеличится на 0,05 единицы (от 1,12 до 1,17)
205. $\text{pH} = 1,03$
206. $a_{\text{H}^+} = 0,0178$ моль/л; $\text{pH} = 1,75$

7. Произведение растворимости

207. $[\text{Pb}^{2+}] = 0,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л
208. $[\text{Cl}^-] = 3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $S = 1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л
209. $[\text{Ag}^+] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л
210. $S = 1,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Mg}^{2+}] = 3,42 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{PO}_4^{3-}] = 2,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л



211. $S = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
212. $S = 1,37 \cdot 10^{-4}$ г/л; $[Pb^{2+}] = 5,08 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $[PO_4^{3-}] = 3,39 \cdot 10^{-7}$ моль/л
213. $ПР(PbI_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$; $ПР(Ca_3(PO_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$
214. –
215. $ПР(CaSO_4) = 9,0 \cdot 10^{-6}$
216. $[CrO_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-13}$ моль/л
217. В растворе ZnS; в 200 раз
218. $m_{AgCl} = 0,7175$ г
219. $V_{p-pa Ca(OH)_2} = 3,0$ л
220. В избытке 50 мл раствора H_2SO_4
221. Выпадает
222. Уменьшится в 16 раз
223. –
224. $V_{H_2SO_4} = 67,7$ мл
225. –
226. –
227. В 50 раз
228. $PbCl_2$ растворится полностью; $m_{BaSO_4} = 2,33 \cdot 10^{-4}$ г
229. $7 \cdot 10^{-3}$ г/л; $4,8 \cdot 10^{-6}$ г/л
230. $m_{Ca^{2+}} = 0,22 \cdot 10^{-6}$ г



10. ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Вариант	Номера задач
01	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161, 181, 201
02	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162, 182, 202
03	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183, 203
04	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184, 204
05	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165, 185, 205
06	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166, 186, 206
07	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167, 187, 207
08	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188, 208
09	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169, 189, 209
10	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210
11	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171, 191, 211
12	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192, 212
13	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173, 193, 213
14	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194, 214
15	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195, 215
16	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196, 216
17	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177, 197, 217
18	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178, 198, 218
19	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179, 199, 219
20	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220
21	1, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148, 169, 190, 211



22	2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 170, 191, 212
23	3, 24, 45, 66, 87, 108, 129, 150, 171, 192, 213
24	4, 25, 46, 67, 88, 109, 130, 151, 172, 193, 214
25	5, 26, 47, 68, 89, 110, 131, 152, 173, 194, 215
26	6, 27, 48, 69, 90, 111, 132, 153, 174, 195, 216
27	7, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154, 175, 196, 217
28	8, 29, 50, 71, 92, 113, 134, 155, 176, 197, 218
29	9, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177, 198, 219
30	10, 31, 52, 73, 94, 115, 136, 157, 178, 199, 220
31	11, 32, 53, 74, 95, 116, 137, 158, 179, 200, 201
32	12, 33, 54, 75, 96, 117, 138, 159, 180, 181, 202
33	13, 34, 55, 76, 97, 118, 139, 160, 161, 182, 203
34	14, 35, 56, 77, 98, 119, 140, 141, 162, 183, 204
35	15, 36, 57, 78, 99, 120, 121, 142, 163, 184, 205
36	16, 37, 58, 79, 100, 101, 122, 143, 164, 185, 206
37	17, 38, 59, 80, 81, 102, 123, 144, 165, 186, 207
38	18, 39, 60, 65, 86, 107, 128, 145, 166, 187, 208
39	19, 40, 44, 66, 87, 108, 129, 146, 167, 188, 209
40	20, 23, 45, 67, 88, 109, 130, 147, 168, 189, 210
41	2, 24, 46, 68, 89, 110, 131, 148, 170, 190, 201
42	3, 25, 47, 69, 90, 111, 132, 149, 171, 191, 202
43	4, 26, 48, 70, 91, 112, 133, 150, 172, 192, 203
44	5, 27, 49, 71, 92, 113, 134, 151, 173, 193, 204
45	6, 28, 50, 72, 93, 114, 135, 152, 174, 194, 205
46	7, 29, 51, 73, 94, 115, 136, 153, 175, 195, 206
47	8, 30, 52, 74, 95, 116, 137, 154, 176, 196, 207
48	9, 31, 53, 75, 96, 117, 138, 155, 177, 197, 208



49	10, 32, 54, 76, 97, 118, 139, 156, 178, 198, 209
50	11, 33, 55, 77, 98, 119, 140, 157, 179, 199, 210
51	12, 34, 56, 78, 99, 120, 122, 158, 180, 200, 211
52	13, 35, 57, 79, 100, 103, 121, 159, 169, 182, 212
53	14, 36, 58, 80, 85, 104, 123, 160, 161, 183, 213
54	15, 37, 59, 61, 84, 105, 124, 141, 162, 184, 214
55	16, 38, 60, 62, 83, 106, 125, 142, 163, 185, 215
56	17, 33, 41, 63, 82, 101, 126, 143, 164, 186, 216
57	18, 40, 42, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187, 217
58	19, 21, 43, 62, 87, 103, 128, 145, 166, 188, 218
59	20, 22, 41, 63, 88, 104, 129, 146, 167, 189, 219
60	1, 24, 42, 64, 89, 105, 130, 147, 168, 190, 220
61	4, 25, 43, 65, 90, 106, 131, 148, 169, 191, 201
62	5, 26, 44, 66, 91, 107, 132, 149, 170, 192, 202
63	6, 27, 45, 67, 92, 108, 133, 150, 171, 193, 203
64	7, 28, 46, 68, 93, 109, 134, 151, 172, 194, 204
65	8, 29, 47, 69, 94, 110, 135, 152, 173, 195, 205
66	9, 30, 48, 70, 95, 111, 136, 153, 174, 196, 206
67	10, 31, 49, 71, 96, 112, 137, 154, 175, 197, 207
68	11, 32, 50, 72, 97, 113, 138, 155, 176, 198, 208
69	12, 33, 51, 73, 98, 114, 139, 156, 177, 199, 209
70	13, 34, 52, 74, 99, 115, 140, 157, 178, 200, 210
71	14, 35, 53, 75, 100, 116, 121, 158, 179, 181, 211
72	15, 36, 54, 76, 86, 117, 122, 159, 180, 182, 212
73	16, 37, 55, 77, 85, 118, 123, 160, 162, 183, 213
74	17, 38, 56, 78, 84, 119, 124, 142, 161, 184, 214



75	18, 39, 57, 79, 83, 120, 125, 141, 163, 185, 215
76	19, 40, 58, 80, 82, 101, 126, 143, 164, 186, 216
77	20, 23, 59, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187, 217
78	4, 21, 60, 62, 100, 103, 128, 145, 166, 188, 218
79	5, 22, 51, 63, 99, 104, 129, 146, 167, 189, 219
80	6, 23, 52, 64, 98, 105, 130, 147, 168, 190, 220
81	7, 24, 53, 65, 97, 106, 131, 148, 169, 191, 211
82	8, 25, 54, 66, 96, 107, 132, 149, 170, 192, 212
83	9, 26, 55, 67, 95, 108, 133, 150, 171, 193, 213
84	10, 27, 56, 68, 94, 109, 134, 151, 172, 194, 214
85	11, 28, 57, 69, 93, 110, 135, 152, 173, 195, 215
86	12, 29, 58, 70, 92, 111, 136, 153, 174, 196, 216
87	13, 30, 59, 71, 91, 112, 137, 154, 175, 197, 217
88	14, 31, 60, 72, 90, 113, 138, 155, 176, 198, 218
89	15, 32, 41, 73, 89, 114, 139, 156, 177, 199, 219
90	16, 33, 42, 74, 88, 115, 140, 157, 178, 200, 220
91	17, 34, 43, 75, 87, 116, 131, 158, 179, 181, 201
92	18, 35, 44, 76, 86, 117, 132, 159, 180, 182, 202
93	19, 36, 45, 77, 85, 118, 133, 160, 161, 183, 203
94	20, 37, 46, 78, 84, 119, 134, 141, 162, 184, 204
95	1, 38, 47, 79, 83, 120, 135, 142, 163, 185, 205
96	2, 39, 48, 80, 82, 110, 136, 143, 164, 186, 206
97	3, 40, 49, 61, 81, 111, 137, 144, 165, 187, 207
98	4, 24, 50, 62, 100, 112, 138, 145, 166, 188, 208
99	5, 25, 51, 63, 99, 113, 139, 146, 167, 189, 209
00	6, 26, 52, 64, 98, 114, 140, 147, 168, 190, 210



11. ЗАДАЧИ ДЛЯ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

МОЛЯРНАЯ МАССА ЭКВИВАЛЕНТА ВЕЩЕСТВА. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

1. Дайте определение и напишите формулы расчета молярной концентрации раствора.

Из 1,35 г оксида металла получено 3,15 г нитрата металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла и его оксида.

2. Дайте определение и напишите формулы расчета молярной концентрации раствора.

Вычислите молярную массу эквивалента металла и его оксида, если на восстановление 1,017 г оксида израсходовано 301 мл водорода, измеренного при температуре 210 °С и давлении 101,5 кПа.

3. Дайте определение и напишите формулы расчета молярной концентрации раствора.

2,48 г оксида одновалентного металла содержит 1,84 г металла. Определите молярную и относительную атомную массу металла. Назовите металл.

4. Дайте определение и напишите формулы расчета титра раствора.

На сжигание 1,5 г двухвалентного металла требуется 745,2 мл кислорода, измеренного при температуре 180 °С и давлении 100 кПа. Вычислите молярную массу эквивалента, молярную и относительную атомную массу металла. Назовите металл.

5. Дайте определение массовой доли вещества в растворе. Напишите формулы расчета.

При сгорании магния в избытке кислорода образуется 8,0 г оксида магния. Вычислите число эквивалентов и объем кислорода (н.у.), который при этом израсходован.

6. Выведите формулу расчета молярной концентрации раствора, если известна массовая доля вещества в данном растворе.

Содержание хлора в 10,3 г хлорида титана составляет 7,1 г. Вычислите молярную массу эквивалента и валентность титана. Составьте формулу соединения.



7. Выведите формулу расчета молярной концентрации эквивалента вещества, если известна молярная концентрация раствора.

Молярная масса фосфата трехвалентного металла равна 342 г/моль. Установите формулу соли, если молярная масса эквивалента фосфата металла составляет 57 г/моль. Вычислите молярную массу эквивалента металла, молярную и относительную атомную массу металла. Назовите металл и напишите формулу фосфата металла.

8. Выведите формулу расчета титра раствора, если известна молярная концентрация этого раствора.

При окислении 16,74 г двухвалентного металла получено 21,54 г его оксида. Вычислите молярную массу эквивалента металла, молярную и относительную атомную массу металла. Назовите металл.

9. Напишите формулу расчета молярного объема эквивалента газа. Рассчитайте молярный объем эквивалента кислорода, водорода, азота.

К 3 л раствора азотной кислоты с массовой долей 10% плотностью 1,054 г/мл прибавили 5 л раствора той же кислоты с массовой долей 2 % и плотностью 1,009 г/мл. Вычислите молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

10. Сформулируйте закон эквивалентов и напишите математические формулы этого закона.

Вычислите молярную, моляльную и нормальную концентрации азотной кислоты с массовой долей 25 % плотностью 1,15 г/мл. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?

11. Напишите формулы расчета молярной массы эквивалента соли, кислоты. Приведите примеры расчета.

Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей 20,01 % плотностью 1,100 г/мл требуется для приготовления 1 л раствора с массовой долей 10,17 % плотностью 1,050 г/мл?

12. Напишите формулы расчета молярной массы эквивалента оксида, гидроксида. Приведите примеры расчета.

Смешали 10 мл раствора азотной кислоты с массовой долей 10 % плотностью 1,056 г/мл и 100 мл раствора азотной кислоты с массовой долей 30 % плотностью 1,184 г/мл. Вычислите



массовую долю и молярную концентрацию полученного раствора.

13. Напишите формулу расчета молярной массы эквивалента простого вещества. Является ли эта величина постоянной? Приведите примеры.

Какой объем раствора гидроксида калия с массовой долей 50 % плотностью 1,515 г/мл требуется для приготовления 3 л раствора с массовой долей 5 % плотностью 1,048 г/мл?

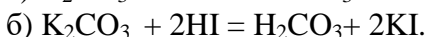
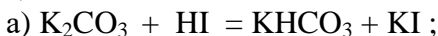
14. Как определяется молярная масса эквивалента сложного вещества в химической реакции? Приведите примеры расчета для кислоты, гидроксида.

К 100 мл раствора карбоната натрия с массовой долей 13,5 % плотностью 1,14 г/мл прилили 200 мл воды. Получился раствор плотностью 1,09 г/мл. Вычислите массовую долю, молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

15. Всегда ли постоянно значение молярной массы эквивалента: а) простого вещества; б) сложного вещества? Приведите примеры.

Сколько воды следует прибавить к 100 мл соляной кислоты с массовой долей 40 % плотностью 1,198 г/мл, чтобы получить раствор с массовой долей 15 %?

16. Вычислите молярную массу эквивалента карбоната калия в следующих реакциях:

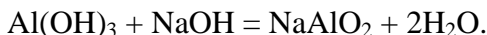


Вычислите растворимость фосфата серебра (моль/л), концентрацию ионов Ag^+ и PO_4^{3-} в насыщенном растворе, если $\text{PP}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

17. Вычислите молярную массу эквивалента мышьяка в соединениях: NaAsO_2 , KH_2AsO_4 , As_2O_5 , AsH_3 .

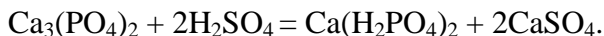
Выпадет ли осадок SrSO_4 при сливании 100 мл раствора SrCl_2 концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и 200 мл раствора K_2SO_4 концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, если $\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$?

18. Вычислите молярную массу эквивалента гидроксида алюминия в реакции:



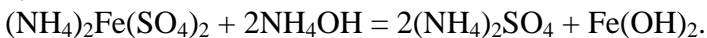
Выпадет ли осадок Ag_2CrO_4 при сливании 0,25 л раствора, содержащего 0,1 моль/л ионов Ag^+ и 0,25 л раствора, содержащего 0,01 моль/л ионов CrO_4^{2-} , если $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$?

19. Рассчитайте молярную массу эквивалента фосфата кальция в реакции:



Какой объем воды необходим для растворения 10 г карбоната кальция при 25 °С, если $\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$?

20. Рассчитайте молярную массу эквивалента соли Мора в реакции:



Вычислите произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, если в 100 мл насыщенного раствора содержится $9,6 \cdot 10^{-5}$ г гидроксида железа(II).

ТЕРМОХИМИЯ

При решении задач следует использовать значения термодинамических функций, приведенных в таблице А.17.

21. Какова связь между внутренней энергией и энтальпией системы? Дайте определение термодинамических функций: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, изобарно-изотермический потенциал, изохорно-изотермический потенциал.

Этиловый спирт может быть использован в качестве топлива. Составьте термохимическое уравнение реакции горения и вычислите теплоту образования спирта, если при сгорании 11,5 г выделяется 308,7 кДж теплоты.

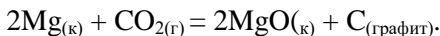
22. Объясните, в каких случаях при протекании химической реакции изменение энтальпии равно по абсолютной величине тепловому эффекту химической реакции.

Вычислите ΔH^0 и ΔS^0 реакции получения железа из оксида железа(II), если в качестве восстановителя используют оксид углерода(II). Определите температуру равновесия.

23. Что называется термодинамической системой? Дайте определение понятий: изолированная система, открытая система, закрытая система.

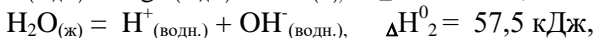
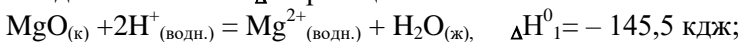


Вычислите тепловой эффект и определите температуру равновесия реакции:

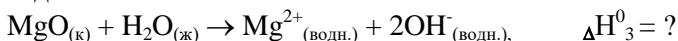


24. Напишите математическое выражение первого и второго закона термодинамики.

Исходя из значений ΔH^0 реакций:



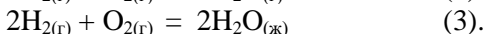
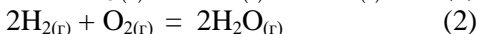
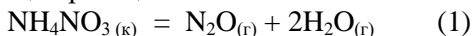
вычислите значение ΔH^0_3 для реакции растворения оксида магния в воде:



(сокращение «водн.» обозначает разбавленный водный раствор).

25. Дайте определение характеристической функции. Перечислите все известные Вам характеристические функции.

Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Подтвердите сделанные выводы расчетом.

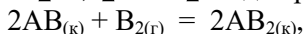
26. Что называется внутренней энергией системы? Можно ли определить абсолютную величину внутренней энергии?

При некоторой температуре T эндотермическая реакция

$\text{A} \rightarrow \text{B}$ практически идет до конца. Определите: а) знак ΔS^0 реакции; б) знак ΔG^0 реакции $\text{B} \rightarrow \text{A}$ при температуре T ; в) возможность протекания реакции $\text{B} \rightarrow \text{A}$ при низких температурах.

27. Что такое необратимый термодинамический процесс? Приведите примеры таких процессов.

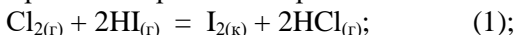
Определите знаки ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 для реакции:

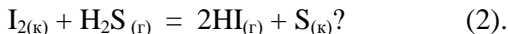


протекающей при температуре 298 К в прямом направлении. Как будет изменяться значение ΔG^0 с ростом температуры?

28. Дайте определение энтропии. Как по изменению энтропии изолированной системы определить состояние равновесия?

Могут ли в стандартных условиях самопроизвольно протекать реакции в прямом направлении при 298 К:

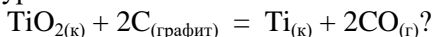




Как влияет повышение температуры на направление протекания этих реакций?

29. Дайте формулировку закона Гесса. Почему тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания? Приведите примеры.

Пользуясь справочными данными, установите, возможно ли восстановление диоксида титана до свободного металла по схеме при температурах 298 и 2500 К:



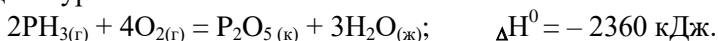
Зависимостью ΔH^0 и ΔS^0 от температуры пренебречь.

30. Дайте формулировку первого закона термодинамики и напишите его математическое выражение.

Гидроксид калия растворяют в воде. На разрушение кристаллической решетки 1 моль КОН требуется 790,5 кДж теплоты, а при гидратации ионов K^+ и OH^- выделяется соответственно 338,9 и 510,5 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект растворения КОН.

31. Что такое физико-химическая система? Дайте определение гомогенной и гетерогенной системы? Приведите примеры.

Определите стандартную энтальпию ΔH^0 образования PH_3 , исходя из уравнения:



32. Что такое обратимый термодинамический процесс? Приведите примеры.

При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем с образованием СО поглощается 8,24 кДж теплоты. Определите ΔH^0 образования СО. Вычислите температуру равновесия.

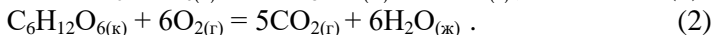
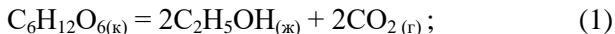
33. Дайте формулировку второго закона термодинамики и рассмотрите его статистическую природу.

При полном сгорании этилена с образованием жидкой воды выделилось 6226 кДж теплоты. Определите объем вступившего в реакцию кислорода (н.у.).

34. Какова связь между тепловыми эффектами реакций при постоянном объеме и при постоянном давлении?

Вычислите изменение энтальпии ΔH^0 для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:





Какая из этих реакций дает организму больше энергии?

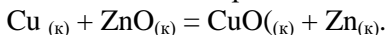
35. Объясните, почему внутренняя энергия и энтропия являются функциями состояния. Дайте определение внутренней энергии и энтропии.

Определите знаки ΔH^0 , ΔS^0 , и ΔG^0 :

- процесса расширения идеального газа в вакууме;
- процесса испарения воды при 100°C и парциальном давлении паров воды $101,325\text{ кПа}$;
- для процесса кристаллизации переохлажденной воды.

36. Дайте определение понятий свободной энергии системы: ΔF^0 -изохорно-изотермический потенциал; ΔG^0 -изобарно-изотермический потенциал. Чему равна максимальная работа в изотермическом процессе? Как по изменению ΔF^0 или ΔG^0 определить, какие процессы могут протекать самопроизвольно?

Пользуясь справочными данными, докажите, что в стандартных условиях при 25°C невозможна реакция:



37. Какое влияние на энтропийный фактор оказывает температура? Как влияют разные знаки ΔH^0 и ΔS^0 на направленность протекания реакции?

Вычислите ΔG^0 реакции $\text{CaCO}_{3(\text{к})} = \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при $25, 500, 1500^\circ\text{C}$. Зависимостью ΔH^0 и ΔS^0 от температуры пренебречь. Постройте график зависимости ΔG^0 от температуры и найдите по графику температуру, выше которой указанная реакция в стандартных условиях может протекать самопроизвольно.

38. Дайте определение внутренней энергии замкнутой системы. Какова связь между внутренней энергией, теплотой и работой для изобарного, изохорного процессов?

Для легирования стали используют Al, Si и Cr, образующие на поверхности защитные оксидные пленки. Сравните ΔG^0 соответствующих оксидов и определите, образование какого из них термодинамически наиболее и наименее вероятно.

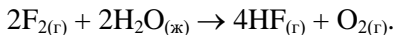
39. Постройте график зависимости ΔG^0 образования HF, HI и HCl от атомного номера галогена. Используя график, определите



те ΔG^0 образования HBr . Какой вывод можно сделать о характере изменения устойчивости галогенидов водорода?

В чем отличие фазовых превращений от химических процессов? Вычислите изменение энтальпии следующих фазовых превращений: а) $\text{Fe}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{л})}$; б) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

40. В изолированной системе происходит реакция:



Как изменяются: а) внутренняя энергия? б) энтропия системы? Возможно ли самопроизвольное протекание этого процесса в стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом. Вычислите константу равновесия этого процесса. Как влияет температура на значение константы равновесия?

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

41. Что такое гомогенная и гетерогенная химические реакции? Какие факторы влияют на скорость химических реакций? Приведите примеры.

Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$, если концентрацию вещества А увеличить в 3 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?

42. Какой закон отражает влияние природы и концентрации реагирующих веществ на скорость гомогенной и гетерогенной химических реакций? Дайте формулировку закона. Приведите примеры.

Через некоторое время после начала реакции $3\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C} + \text{D}$ концентрации веществ составляли: $[\text{A}] = 0,03$ моль/л; $[\text{B}] = 0,01$ моль/л; $[\text{C}] = 0,008$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?

43. Объясните физический смысл константы скорости реакций. Какие факторы влияют на значение константы скорости реакции?

В системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?



44. Изменится ли значение константы скорости реакции:

а) при замене катализатора; б) при изменении концентрации реагирующих веществ; в) при изменении температуры.

Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если:

а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза; в) повысить концентрацию NO в 3 раза.

45. Какова зависимость скорости химической реакции от температуры? Рассмотрите правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса.

Две реакции протекают при 25 °С с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй – 2,5. Определите отношение скоростей этих реакций при 95 °С.

46. Дайте определение понятий: энергия активации; активные молекулы; температурный коэффициент скорости реакции.

При 150 °С некоторая реакция заканчивается через 16 мин. Рассчитайте, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее: а) при 200 °С; б) при 80 °С? Температурный коэффициент реакции равен 2,5.

47. Какие выводы можно сделать из энергетической диаграммы химической реакции? Разобрать на примере.

Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергию активации уменьшить на 4 кДж/моль?

48. Дайте определение понятий: активированный комплекс; эффективное и неэффективное столкновение.

Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 до 300 К скорость увеличивается в 2 раза?

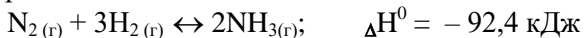
49. Как влияет катализатор на скорость химической реакции? Приведите примеры гомогенного, гетерогенного, ферментативного катализа. Рассмотрите механизм действия катализатора в каждом случае. Рассмотрите энергетическую диаграмму каталитической реакции.

Энергия активации некоторой реакции при отсутствии катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25 °С?



50. При каких условиях наступает химическое равновесие? Напишите выражение константы равновесия для гомогенной и гетерогенной равновесных систем.

При состоянии равновесия в системе:



концентрации участвующих веществ равны: $[\text{N}_2] = 3$ моль/л; $[\text{H}_2] = 9$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 4$ моль/л. Определите: а) исходные концентрации H_2 и N_2 ; б) в каком направлении сместится равновесие с ростом температуры, при уменьшении объема.

51. Выведите и сделайте анализ кинетического уравнения химической реакции первого порядка. Выведите формулу расчета периода полураспада реакции первого порядка.

Константа равновесия $\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найдите равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли: $[\text{CO}] = 0,05$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,01$ моль/л.

52. Какие факторы влияют на константу равновесия гомогенной и гетерогенной системы? Приведите примеры. Существует ли связь между константой равновесия и энергией Гиббса химической реакции?

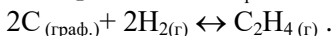
Равновесие в системе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,005$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,09$ моль/л. Определите исходные концентрации иода и водорода.

53. Рассмотрите условия смещения химического равновесия. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.

При некоторой температуре равновесие в системе $2\text{NO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л, $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO_2 .

54. Какие существуют способы выражения константы равновесия? Рассмотрите связь между K_c и K_p . Объясните, когда K_c равна K_p .

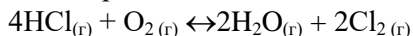
Напишите константы равновесия K_p и K_c для реакции:



Приведенная выше реакция идет при температуре 520 °С. Определите K_p и K_c , если $P_{H_2} = 0,3$ атм, $P_{C_2H_4} = 0,6$ атм. Объясните, почему K_p данной реакции не равна K_c .

55. Выведите и сделайте анализ кинетического уравнения химической реакции второго порядка. Напишите формулу расчета периода полураспада реакции второго порядка.

Считая, что ΔH° и ΔS° реакции



не зависят от температуры, найдите температуру, при которой константа равновесия реакции равна 1.

56. Зависит ли тепловой эффект реакции от энергии активации? Ответ обосновать.

Стандартное изменение энергии Гиббса для реакции $A + B \leftrightarrow AB$ при 298 К равно -8 кДж/моль. Начальные концентрации $[A] = [B] = 1$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции и равновесные концентрации веществ A, B и AB.

57. Для какой реакции – прямой или обратной – энергия активации больше, если прямая реакция идет с выделением теплоты. Для ответа используйте энергетическую диаграмму.

Вычислите температуру, при которой константа равновесия реакции $2NO_{2(г)} \leftrightarrow N_2O_{4(г)}$ равна единице. Изменениями ΔH° и ΔS° с температурой пренебречь. В каком направлении сместится равновесие при температуре более низкой, чем найденная?

58. Почему для сравнения скоростей химических реакций следует использовать константы скоростей? Какими факторами определяются скорости химических реакций и их константы?

При какой температуре становится термодинамически возможной реакция восстановления TiO_2 углеродом, если принять, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры?

59. Дайте определение молекулярности химических реакций. Рассмотрите классификацию химических реакций по молекулярности. Приведите примеры.

Исходные концентрации NO и Cl_2 в гомогенной системе $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2NOCl_{(г)}$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO.



60. Дайте определение понятия порядка химической реакции. Рассмотрите классификацию химических реакций по порядку. Приведите примеры.

Определите значение энергии активации для реакции, идущей в газовой фазе, если при повышении температуры от 290 до 310 К скорость увеличивается в 2 раза.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА. НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

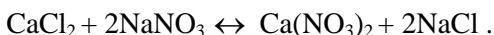
61. Дайте определение понятий: гетерогенная система, составная часть, компонент.

Чему равно при 27°C осмотическое давление раствора, взятого объемом 1 л и содержащего: а) этиловый спирт массой 23 г; б) глюкозу $C_6H_{12}O_6$ массой 36 г.

62. Найдите число степеней свободы системы, состоящей из водного раствора спирта и глюкозы в присутствии паров воды, льда.

Чему равна массовая доля сахарозы в растворе с осмотическим давлением $0,637 \cdot 10^5$ Па при 6,8 °C?

63. Сформулируйте правило фаз Гиббса. Найдите число степеней свободы для следующей неоднородной системы: водный раствор $NaCl$ и $CaCl_2$ в присутствии кристаллов соли $NaNO_3$, льда и паров воды с учетом того, что в данной системе протекает реакция:

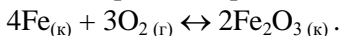


64. Осмотическое давление клеточного сока наземных органов болотных растений при 20 °C колеблется от $2,026 \cdot 10^5$ до $16,2 \cdot 10^5$ Па, а степных – от $8,104 \cdot 10^5$ до $40,52 \cdot 10^5$ Па. Какой молярной концентрации раствора соответствует минимальное значение осмотического давления для болотных растений и максимальное для степных? В каком молярном соотношении находятся эти концентрации?

65. Приведите пример гетерогенной системы, в которой число компонентов равно числу составных частей. Дайте определение понятий: компонент и составная часть.



Чему равно число степеней свободы системы, состоящей из кристаллов $\text{Fe}_{(к)}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)}$ и газообразного кислорода, с учетом того, что в данной системе протекает реакция:



66. Неэлектролит массой 11,5 г содержится в растворе объемом 250 мл. Осмотическое давление этого раствора при 17 °C равно $12,04 \cdot 10^5$ Па. Найдите по этим данным относительную молекулярную массу неэлектролита (M_r).

67. Приведите пример гетерогенной системы, в которой число компонентов не равно числу составных частей.

Найдите число степеней свободы для следующей гетерогенной системы: раствор солей KCl , NaCl , кристаллы льда и пары воды.

68. Каким будет давление пара раствора при 65 °C, если он содержит сахарозу массой 13,68 г и воду массой 90 г. Давление водяного пара при этой температуре равно 250 гПа. Определите осмотическое давление данного раствора при 65 °C

69. Каково давление пара при 100 °C раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в котором ее массовая доля составляет 10 %? Давление паров воды при 100 °C равно $1,013 \cdot 10^5$ Па. Определите осмотическое давление данного раствора при 100 °C.

70. Давление пара раствора, содержащего растворенное вещество количеством 0,05 моль и воду массой 90 г, равно 52,67 гПа при 34 °C. Чему равно давление водяного пара при этой температуре? Определите осмотическое давление данного раствора при 34 °C.

71. Чему равно значение относительной молекулярной массы растворенного вещества (M_r), если оно массой 3,52 г образует с 25,2 г воды раствор, давление пара которого при 70 °C равно 30,728 кПа? При той же температуре давление водяного пара составляет 31,157 кПа. Определите осмотическое давление данного раствора при 70 °C.

72. Сформулируйте правило фаз Гиббса. Найдите число степеней свободы для следующей неоднородной системы: раствор сульфата натрия, кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кристаллы Na_2SO_4 , пары воды.

73. Какую массу сахарозы надо растворить в воде объемом 100 мл, чтобы понизить температуру ее замерзания на 1 °C; по-



высится температуру кипения на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для воды $K_K = 1,86\text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$; $K_3 = 0,52\text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$)?

74. Вычислите, на сколько градусов:

- а) понизится температура замерзания, если в 100 г бензола растворить 4 г нафталина C_{10}H_8 (для бензола $K_K = 5,1\text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$)?
- б) повысится температура кипения, если в бензоле объемом 1 л растворить 90 г глюкозы (для бензола $K_3 = 2,57\text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$)?

75. При растворении 1 г вещества в 50 г воды получается не проводящий тока раствор, замерзающий при $-0,81^{\circ}\text{C}$. Найдите молярную массу растворенного вещества, если для воды $K_K = 1,86\text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$. Определите осмотическое давление данного раствора при 20°C .

76. Найдите относительную молекулярную массу неэлектролита, если: а) водный раствор, в котором массовая доля неэлектролита составляет 10% , замерзает при $-1,15^{\circ}\text{C}$; б) раствор, содержащий неэлектролит массой $0,1\text{ г}$ в воде объемом 10 мл , замерзает при $-0,547^{\circ}\text{C}$, если для воды $K_K = 1,86\text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$.

77. Сформулируйте правило фаз Гиббса. Дайте определение понятий: фаза, компонент, составная часть.

Найдите число степеней свободы системы, состоящей из раствора хлорида бария, водяных паров, кристаллов хлорида бария.

78. Раствор, содержащий фосфор и бензол, массы которых соответственно равны $0,1155\text{ г}$ и $19,03\text{ г}$, замерзает при $5,15^{\circ}\text{C}$ (для бензола $K_K = 5,1\text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$). Чистый бензол замерзает при $5,4^{\circ}\text{C}$. Сколько атомов содержит молекула фосфора в бензольном растворе?

79. Из скольких атомов состоит молекула йода в спиртовом растворе, если температура кипения этилового спирта, равная $78,3^{\circ}\text{C}$, повышается до $78,59^{\circ}\text{C}$ при растворении $12,7\text{ г}$ йода в 200 г спирта (для этилового спирта $K_3 = 1,16\text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$)?

80. Пользуясь правилом фаз, найти число степеней свободы, которым обладает система, состоящая из водного раствора KCl и NaCl в присутствии кристаллов KCl и паров воды. Сформулируйте правило фаз Гиббса.



**ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ДИССОЦИИИ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

81. Вычислите кажущуюся степень диссоциации, концентрацию ионов и концентрацию недиссоциированных молекул, если 0,11 %-ный раствор сульфата меди замерзает при температуре $-0,019^{\circ}\text{C}$ (для воды $K_K = 1,86 \text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$).

82. Раствор ацетата свинца, содержащий 3,909 г соли в 100 г воды, замерзает при $-0,34^{\circ}\text{C}$. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации ацетата свинца в данном растворе (для воды $K_K = 1,86 \text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$).

83. Раствор хлорида магния, содержащий 3,371 г соли в 100 г воды, кипит при температуре $100,416^{\circ}\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации, концентрацию ионов в растворе (для воды $K_K = 0,52 \text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$).

84. Осмотическое давление 0,1 М раствора хлорида калия при 25°C равно $4,60 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислите изотонический коэффициент, кажущуюся степень диссоциации электролита и концентрацию ионов в растворе.

85. Осмотическое давление 0,1 М раствора хлорида алюминия при 22°C равно $4,2844 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислите изотонический коэффициент, кажущуюся степень диссоциации и концентрацию ионов в растворе.

86. Эквивалентная электропроводность 0,01 н раствора хлорида натрия при 25°C равна $118,5 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли и концентрацию ионов в растворе.

87. Удельная электропроводность 7,5 % раствора иодида калия равна 5,69 См/м. Определите эквивалентную электропроводность, кажущуюся степень диссоциации соли и концентрацию ионов в растворе.

88. Чему равна электропроводность слоя 0,05 н раствора нитрата калия, заключенного между электродами, расположенными на расстоянии 2 см и имеющими площадь 5 см^2 каждый, если известно, что эквивалентная электропроводность 0,05 н раствора нитрата калия равна $109,9 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.



89. Две медные пластины поверхностью 4 м^2 каждая расположены параллельно друг другу на расстоянии 11 см. Пространство между ними заполнено раствором, содержащим 52,64 г/л CuSO_4 . Эквивалентная электропроводность этого раствора равна $28,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$. Какое напряжение должно быть приложено к пластинам, чтобы сила тока была равна 700 А?

90. Сосуд для измерения электропроводности наполнен раствором CuSO_4 , содержащим 0,1 моль CuSO_4 в 1 литре. Поверхность каждого электрода равна 4 см^2 . Расстояние между ними равно 0,7 см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 23 Ом. Определите удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

91. Сопротивление ячейки, наполненной раствором KCl с удельной электропроводностью 0,57 См/м равно 103,6 Ом. Сопротивление той же ячейки, наполненной 0,01 н раствором уксусной кислоты, равно 5771 Ом. Определите эквивалентную электропроводность 0,01 н раствора уксусной кислоты.

92. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,76 \cdot 10^{-5}$. Определите для 0,1 н раствора уксусной кислоты концентрацию ионов водорода и эквивалентную электропроводность, если известно, что $\lambda_{\infty} = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.

93. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты равна $1,4 \cdot 10^{-3}$. Эквивалентная электропроводность кислоты при разведении, равном 256 л/моль, составляет $174,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$. Найдите предельную эквивалентную электропроводность хлоруксусной кислоты.

94. По данным измерения электропроводности степень ионизации 0,05 М раствора уксусной кислоты равна 1,85 %. Вычислите концентрацию ионов H^+ , CH_3COO^- , молекул CH_3COOH и константу ионизации уксусной кислоты.

95. Уксусную кислоту (25 г) растворяют в таком количестве воды, чтобы общий объем раствора был равен 1 л. Какова молярная концентрация кислоты в растворе и степень ионизации, если $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$?

96. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем 0,01 моль/л фтороводородной кислоты ($K_{\text{HF}} = 6,2 \cdot 10^{-4}$) и 0,01 моль/л фторида калия.



97. Чему равна концентрация ионов OH^- в 0,05 н растворе гидроксида аммония, содержащем 0.01 моль/л хлорида аммония? Степень диссоциации соли равна 75 %

$$(K_{\text{NH}_4 \text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}).$$

98. Во сколько раз изменится концентрация ионов водорода в 0,05 М растворе уксусной кислоты, если к 100 мл его прибавить 0,082 г безводного ацетата натрия?

$$(K_{\text{CH}_3 \text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}).$$

99. Вычислите степень ионизации муравьиной кислоты в 0,5н растворе, если концентрация ионов H^+ составляет 0,01 моль/л

$$(K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}).$$

100. Вычислите константу ионизации угольной кислоты по первой ступени, если в 0,05 М растворе она ионизирована на 0,3 %.

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

101. Содержание соляной кислоты в желудочном соке человека составляет 0,5 %. Вычислите рН желудочного сока, приняв его плотность равной 1 г/мл.

102. Чему равна концентрация водородных ионов и гидроксид-ионов в растворе, если водородный показатель равен 4,4 ?

103. Определите рН раствора серной кислоты молярной концентрации 0,01 моль/л, если она полностью диссоциирует на ионы.

104. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в растворе с молярной концентрацией 0,1 моль/л равна 1 %. Вычислите значение рН и рОН этого раствора.

105. Определите рН раствора, в 1 л которого содержится 0,04 г гидроксида натрия. Степень диссоциации щелочи составляет 100 %.

106. Определите рОН раствора, в 1 л которого содержится 0,49 г серной кислоты. Степень диссоциации кислоты составляет 100 %.

107. Определите концентрацию ионов H^+ в растворе уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л



$$(K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}).$$

108. Определите концентрацию ионов водорода в растворе гидроксида аммония с молярной концентрацией 0,005 моль/л

$$(K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}).$$

109. Определите концентрацию ионов OH^- в растворе гидроксида аммония с молярной концентрацией 0,02 моль/л, если степень диссоциации составляет 10 % ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

110. Определите концентрацию раствора уксусной кислоты, водородный показатель которого равен 5,2

$$(K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}).$$

111. В норме pH крови составляет 7,4. Значения pH ниже 6,8 и выше 7,8 несовместимы с жизнью. Определите, во сколько раз при этом меняется концентрация ионов водорода по сравнению с нормой.

112. Вычислите pH раствора, полученного растворением 1,12 л аммиака (н.у.) в 500 мл воды ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

113. Какая масса азотной кислоты содержится в 10 л раствора, pH которого равен 3,4?

114. Водородный показатель плазмы артериальной крови здорового человека равен 7,4. При сильной лихорадке величина водородного показателя уменьшается до 6,8. Во сколько раз при этом увеличивается концентрация ионов водорода в крови?

115. pH желудочного сока равен 0,91. Какова массовая доля соляной кислоты в желудочном соке человека, плотность которого можно принять равной 1 г/мл?

116. Какова массовая доля муравьиной кислоты в растворе плотностью 1 г/мл, pH которого равен 2,08 ($K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$)?

117. Вычислите нормальную концентрацию раствора KOH ($\alpha = 1$), pH которого равен 11,0.

118. Вычислите pH и pOH 1 М раствора гидроксида натрия, степень диссоциации которого составляет 72,6 %.

119. Вычислите pH 0,01%-го раствора HCl, плотность которого равна 1 г/мл. Степень диссоциации принять равной единице.

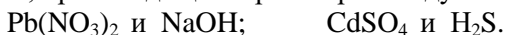
120. Вычислите pH 0,1 н раствора синильной кислоты, степень диссоциации которой составляет 0,007 %

$$(K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}).$$



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

121. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза NH_4Cl . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 н раствора NH_4Cl ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

122. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза KCN. Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,01 н раствора KCN ($K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$).

123. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза CH_3COONa . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,005 н раствора CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

124. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза Na_2CO_3 . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,2 М раствора Na_2CO_3 по первой ступени ($K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 5,6 \cdot 10^{-11}$).

125. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза Na_3PO_4 . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 М раствора Na_3PO_4 по первой ступени ($K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 4,4 \cdot 10^{-13}$).



126. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза NaHS . Вычислите pH и pOH , степень и константу гидролиза 0,1 М раствора NaHS ($K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}$).

127. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза $\text{Pb(NO}_3)_2$. Вычислите pH и pOH , степень и константу гидролиза 0,06 М раствора $\text{Pb(NO}_3)_2$ по первой ступени ($K_{\text{Pb(OH)}_2} = 3,0 \cdot 10^{-8}$).

128. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза AlCl_3 . Вычислите pH и pOH , степень и константу гидролиза 0,01 М раствора AlCl_3 по первой ступени ($K_{\text{Al(OH)}_3} = 1,38 \cdot 10^{-9}$).

129. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза NaNO_2 . Вычислите pH и pOH , степень и константу гидролиза 0,02 н раствора NaNO_2 ($K_{\text{HNO}_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$).

130. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза ZnSO_4 . Вычислите pH и pOH , степень и константу гидролиза 1 М раствора ZnSO_4 по первой ступени ($K_{\text{Zn(OH)}_2} = 4,0 \cdot 10^{-5}$).

131. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



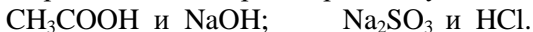
Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза NaHCO_3 . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0.1 М раствора NaHCO_3 ($K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,3 \cdot 10^{-7}$).

132. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



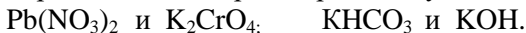
Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,01 н раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

133. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза NH_4CN . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,02 н раствора NH_4CN ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$).

134. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ по первой ступени ($K_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 3,0 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

135. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$. Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 н раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ по первой ступени, если $K_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = 1,6 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

136. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза KCrO_2 . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 М раствора KCrO_2 ($K_{\text{HCrO}_2} = 9 \cdot 10^{-17}$).

137. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза K_2SiO_3 . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 М раствора K_2SiO_3 по первой ступени ($K_{2\text{H}_2\text{SiO}_3} = 1,6 \cdot 10^{-12}$).

138. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза NiCl_2 . Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 М раствора NiCl_2 по первой ступени ($K_{2\text{Ni(OH)}_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$).

139. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза $\text{Cu(NO}_3)_2$. Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 М раствора $\text{Cu(NO}_3)_2$ по первой ступени ($K_{2\text{Cu(OH)}_2} = 3,4 \cdot 10^{-7}$).

140. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих в растворе между веществами:



Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза $\text{Sr(CH}_3\text{COO)}_2$. Вычислите pH и pOH, степень и константу гидролиза 0,1 М раствора $\text{Sr(CH}_3\text{COO)}_2$ ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).



**СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ.
АКТИВНОСТЬ. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ.
ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ**

141. Почему кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов меньше 100%?

Вычислите ионную силу раствора, коэффициент активности и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль хлорида бария и 0,1 моль нитрата калия.

142. Что называется активностью иона, и как она связана с концентрацией сильного электролита в растворе?

Вычислите ионную силу раствора, коэффициент активности и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль хлорида кальция и 0,1 моль сульфата натрия.

143. В каких случаях при расчетах учитывается активная концентрация ионов?

Вычислите ионную силу раствора, коэффициент активности и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль азотной кислоты и 0,1 моль хлорида натрия.

144. В каких случаях коэффициент активности можно принять равным единице?

Вычислите ионную силу раствора, коэффициент активности и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль хлорида железа (III) и 0,01 моль нитрата бария.

145. Что называется термодинамической константой ионизации?

Вычислите ионную силу, коэффициент активности и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль сульфата натрия и 0,005 моль хлорида алюминия.

146. Можно ли применять закон действия масс к процессу диссоциации сильных электролитов? Почему?

Вычислите ионную силу раствора, коэффициент активности и активность ионов в растворе, содержащем 100 г/л сульфата натрия.

147. Что понимают под ионной силой раствора, и чем она определяется?



Вычислите, при какой концентрации ионная сила раствора хлорида алюминия будет равна 0,06. Вычислите коэффициент активности и активность ионов в растворе.

148. Как определяют коэффициент активности различных ионов?

Подсчитайте ионную силу 1 молярных растворов: соляной кислоты, хлорида железа (III), хлорида кальция. В каком растворе коэффициент активности и активность ионов хлора больше?

149. В каком растворе больше активность ионов водорода: в 0,1 М растворе хлороводородной кислоты или в 0,1 М растворе ее, но содержащем также нитрат натрия в количестве 0,1 моль/л?

150. В каком из растворов сильных электролитов коэффициент активности катиона больше: в 0,1 н растворе гидроксида калия или в 0,1 н растворе гидроксида кальция?

Что характеризует коэффициент активности иона и от каких факторов он зависит?

151. В чем сущность теории сильных электролитов? Покажите, на каких фактах она основана.

Чему равна активность ионов Ca^{2+} и Cl^- в 0,02 н растворе хлорида кальция?

152. Чем отличается понятие степень диссоциации от понятия кажущейся степени диссоциации?

Вычислите активность гидроксид-ионов в 0,05 н растворе гидроксида бария.

153. Зависит ли термодинамическая константа диссоциации вещества от концентрации раствора?

Гидроксид натрия массой 8 г растворен в 10 л воды. Вычислите активность гидроксид-ионов в этом растворе.

154. Дайте определение ионной силы раствора. Обоснуйте изменение ионной силы с увеличением концентрации раствора.

Вычислите ионную силу раствора, коэффициент активности и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль сульфата алюминия и 0,05 моль хлорида натрия.

155. Какие существуют способы определения коэффициента активности ионов? Приведите примеры.

Вычислите активные концентрации ионов кальция и сульфат-ионов в 0,02 М растворе сульфата кальция.



156. Почему при точных расчетах следует учитывать активную концентрацию ионов?

Вычислите активную концентрацию бромид-ионов в 0,2 М и 0,02 М растворах бромида калия.

157. Чем отличается состояние ионов в растворах слабого и сильного электролита?

Чему равна активная концентрация хлорид-ионов в растворе, являющемся 0,01 н по хлориду калия и 0,01 н по нитрату кальция?

158. Вычислите ионную силу 0,05 М растворов: ацетата калия, ацетата кальция, ацетата алюминия. В каком растворе больше активная концентрация ацетат-ионов?

159. Вычислите ионную силу, коэффициент активности и активность ионов в 5%-ном растворе азотной кислоты, плотность которого равна 1 г/мл.

Как изменится коэффициент активности и активность ионов при разбавлении раствора? Обосновать.

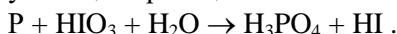
160. Влияет ли полярность растворителя на величину активности ионов в растворе?

Одна капля 0,2 М раствора хлороводородной кислоты прибавлена к 10 мл воды. Вычислите активность ионов водорода, если объем одной капли равен 0,05 мл.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

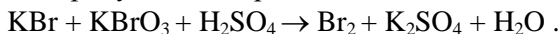
161. Исходя из степени окисления хлора в соединениях HCl , HClO_3 , HClO_4 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



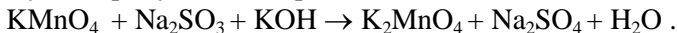
162. Исходя из степени окисления азота в соединениях NH_4Cl , NaNO_2 , KNO_3 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



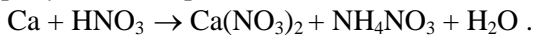
163. Исходя из степени окисления серы в соединениях Na_2S , K_2SO_3 , H_2SO_4 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



164. Исходя из степени окисления марганца в соединениях MnSO_4 , K_2MnO_4 , KMnO_4 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция

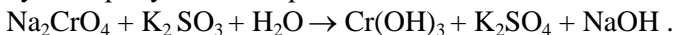


165. Исходя из степени окисления брома в соединениях Br_2 , HBr , HBrO_3 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановите-

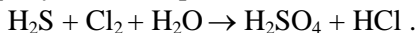


ля. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



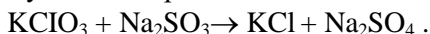
166. Исходя из степени окисления йода в соединениях HI , KIO_3 , I_2 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



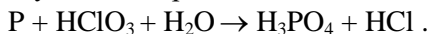
167. Исходя из степени окисления азота в соединениях N_2 , NH_3 , N_2O , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



168. Исходя из степени окисления хрома в соединениях Na_2CrO_4 , NaCrO_2 , $\text{Cr}(\text{OH})_2$, определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



169. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , Na_3PO_3 , Na_3PO_4 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

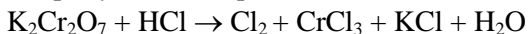


Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



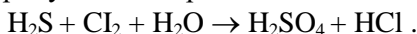
170. Исходя из степени окисления селена в соединениях H_2Se , SeO_2 , H_2SeO_4 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



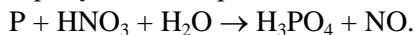
171. Исходя из степени окисления мышьяка в соединениях AsH_3 , As_2O_3 , H_3AsO_4 , определите, какое из них является окислителем, восстановителем или может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



172. Какие из перечисленных ионов могут быть восстановителями: Cu^{2+} , Sn^{2+} , Cl^- , VO_3^- , S^{2-} ? Ответ обоснуйте.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция

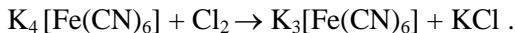


173. Какие из перечисленных ионов могут быть восстановителями: Fe^{2+} , WO_4^{2-} , IO_4^- , Al^{3+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} ? Ответ обоснуйте.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении



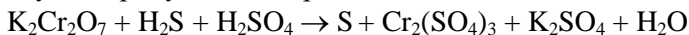
реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



174. Какие из перечисленных веществ проявляют окислительные свойства? Укажите вещества, которые обладают окислительно-восстановительной двойственностью:

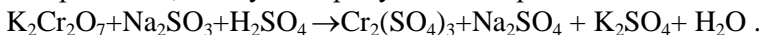
H_2S , SO_2 , CO , Zn , F_2 , NaNO_2 , KMnO_4 , HClO . Ответ обоснуйте.

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



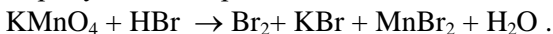
175. Какие реакции называют реакциями самоокисления-самовосстановления или диспропорционирования? Почему пероксид водорода H_2O_2 и сульфит калия K_2SO_3 способны к диспропорционированию?

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



176. Исходя из степени окисления хрома, йода, серы в соединениях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI , H_2SO_3 , определите, какое из них является окислителем, какое – восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему?

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



177. Какие из перечисленных веществ и за счет каких элементов проявляют окислительные и какие – восстановительные



свойства? Укажите те из них, которые обладают окислительно-восстановительной двойственностью:



Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



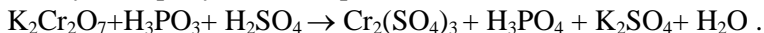
178. Исходя из степени окисления марганца, серы и азота в соединениях KMnO_4 , H_2S , HNO_2 , определите, какое из них является окислителем, какое – восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему?

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



179. Исходя из степени окисления марганца в соединениях MnSO_4 , Na_2MnO_4 , MnO_3 , Mn_2O_7 , KMnO_4 , H_2MnO_3 , определите, какое из них является окислителем, какое – восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему?

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановителя. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



180. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: H_2S и HI ; H_2S и H_2SO_3 ; H_2SO_3 и HClO_4 ? Почему?

Определите стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Укажите процессы окисления, восстановления. Определите молярную массу эквивалента окислителя, восстановите-



ля. Вычислите ЭДС и константу равновесия реакции. Определите, в какую сторону смещена реакция



ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

181. Определите значение pH раствора кислоты в стандартном водородном электроде. Вычислите потенциал данного электрода при pH, равном 2.

Гальванический элемент составлен из алюминиевого и цинкового электродов, которые опущены в 0,001 н раствор сульфата алюминия и 0,01 н раствор сульфата цинка соответственно. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента.

182. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластины при взаимодействии ее с раствором: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

Гальванический элемент составлен из стандартного цинкового электрода и хромового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы Cr^{3+} . При какой концентрации ионов хрома ЭДС этого элемента будет равна нулю?

183. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?

Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, погруженного в раствор с pH = 12. На каком электроде водород будет окисляться при работе элемента, а на каком – восстанавливаться? Рассчитайте ЭДС элемента. Напишите электродные уравнения реакций.

184. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластины при взаимодействии ее с раствором: а) AgNO_3 ; б) ZnSO_4 ; в) NiSO_4 ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

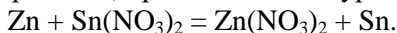
Составьте два гальванических элемента: в одном гальваническом элементе медный электрод должен быть катодом, а в другом – анодом. Напишите схему, электродные процессы и рас-



считайте ЭДС каждого гальванического элемента при стандартных условиях.

185. Марганцевый электрод в растворе соли марганца имеет потенциал $-1,23$ В. Вычислите концентрацию ионов марганца Mn^{2+} (моль/л).

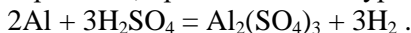
Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите уравнения электродных процессов. Вычислите ЭДС гальванического элемента, если концентрация ионов цинка и олова равны $1,0$ и $0,001$ моль/л, соответственно.

186. Потенциал серебряного электрода в растворе AgNO_3 составляет 90% от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ (моль/л)?

Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите уравнения электродных процессов. Вычислите ЭДС гальванического элемента при стандартных условиях.

187. Потенциал какого электрода принят равным нулю? Как устроен этот электрод? Напишите электродную реакцию и выведите формулу для расчета потенциала этого электрода.

Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором концентрация ионов Cd^{2+} составляет $0,8$ моль/л, а концентрация ионов Cu^{2+} — $0,01$ моль/л.

188. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?

Как осуществить реакцию вытеснения меди из раствора нитрата меди, не погружая алюминий в этот раствор? Напишите уравнения электродных процессов. Вычислите ЭДС гальванического элемента при стандартных условиях.

189. Что собой представляет водородная шкала потенциалов? Как составлен ряд активности (напряжений) металлов? Какие выводы по свойствам металлов он позволяет сделать?

Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите уравнения электродных про-



цессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных в 0,01 н и 0,1 н растворы нитрата серебра.

190. Какое изменение потенциала электрода называется поляризацией? В чем особенность концентрационной и химической поляризации?

При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного металла? Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором никелевые электроды, находятся в 0,001 М и 0,01 М растворах сульфата никеля.

191. Потенциал водородного электрода в некотором водном растворе равен -1118 мВ. Вычислите активность ионов водорода в этом растворе.

Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией ионов Pb^{2+} и Mg^{2+} , равной 0,01 моль/л.

Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз. Ответ обоснуйте.

192. Дайте определение понятий: электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, контактный потенциал, диффузный потенциал.

Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией ионов Cd^{2+} и Mg^{2+} , равной 1 моль/л.

Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов уменьшить до 0,01 моль/л. Ответ обоснуйте.

193. Объясните образование двойного электрического слоя на границе металл-электролит. Разберите схему падения потенциала в двойном электрическом слое.

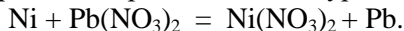
Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электродные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Какая концентрация должна быть ионов железа



Fe^{2+} (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если концентрация ионов цинка равна 0,001 моль/л.

194. Чему равен потенциал водородного электрода, если раствор имеет : а) $\text{pH} = 3$; б) $\text{pH} = 10$?

Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если концентрации ионов Ni^{2+} и Pb^{2+} равны 0,01 и 0,0001 моль/л, соответственно.

195. При какой концентрации ионов Pb^{2+} равновесный потенциал свинцового электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу никелевого электрода?

Можно ли получить электрическую энергию, используя железные пластинки и раствор серной кислоты. Обоснуйте. Составьте уравнения соответствующих реакций.

196. Какой металл следует ввести в раствор сульфата железа(II), чтобы освободить его от ионов меди: железо, марганец, серебро, свинец?

Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из алюминиевого и серебряного электродов, опущенных в растворы солей с концентрацией ионов алюминия и серебра, равной 0,1 и 0,01 моль/л, соответственно.

197. От каких факторов зависит величина электродного потенциала? Какие электроды являются электродами первого рода? Напишите формулу расчета потенциала электродов первого рода. Приведите примеры.

Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и серебряной пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией ионов Ag^+ и Pb^{2+} , равной 0,5 моль/л.

198. Вычислите потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе PbBr_2 , если концентрация ионов брома равна 1 моль/л ($\text{ПР}_{\text{PbBr}_2} = 9,1 \cdot 10^{-6}$).

Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из



медной и кадмиевой пластин, опущенных в растворы своих солей, если концентрации ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} равны 0,1 моль/л.

Изменится ли ЭДС этого элемента, если увеличить температуру растворов на 10 К? Ответ обоснуйте.

199. Водородный электрод погружен в раствор, водородный показатель которого равен нулю. Как изменится потенциал электрода, если раствор нейтрализовать до $\text{pH} = 7$?

Покажет ли амперметр ток в гальваническом элементе, который состоит из полужелетов:

$\text{Sn}|\text{Sn}^{2+}$, $C_m = 1,0$ моль/л и $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}$, $C_m = 0,4$ моль/л ?

Напишите схему, уравнения электродных процессов. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента.

200. Какие электроды являются электродами второго рода? Приведите примеры. Напишите электродные реакции и выведите формулу расчета электродного потенциала электродов второго рода.

Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и олова, погруженных в растворы их солей. Какой должна быть концентрация ионов олова, чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если концентрация ионов цинка составляет 0,001 моль/л? Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

Электролиз

201. В процессе электролиза раствора сульфата натрия получено 448 мл водорода (н.у.). Напишите уравнения реакций, протекающих на инертных электродах, а также рассчитайте время электролиза при силе тока 1 А.

202. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе раствора фосфата калия с инертными электродами. Какой объем газа выделяется на катоде и аноде, если электролиз проводить в течение 1 ч 35 мин. при силе тока 15 А?

203. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора нитрата серебра:

а) с графитовыми электродами; б) с серебряными электродами.



При электролизе израсходовано 3434 Кл электричества. На сколько уменьшилась масса серебряного анода?

204. Какие продукты образуются при электролизе водного раствора сульфата железа (II)? Напишите уравнения реакций, протекающих на графитовых электродах. Вычислите массу железа, образовавшегося на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).

205. Раствор сульфата цинка подвергли электролизу с графитовыми электродами. Составьте уравнения соответствующих электродных процессов. На катоде выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества образовалась на аноде?

206. Сколько граммов КОН образовалось у графитового катода при электролизе раствора сульфата калия, если на катоде выделилось 5,6 л водорода (н.у.)? Составьте уравнения электродных процессов.

207. Какие процессы протекают на инертных электродах при электролизе водного раствора сульфата кадмия? Напишите уравнения соответствующих реакций. Вычислите массу вещества, образующегося на катоде, если на аноде выделяется 1,12 л газа (н.у.).

208. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора нитрата меди:

а) с графитовыми электродами; б) с медными электродами. В течение какого времени проводили электролиз, если масса катода увеличилась на 8 г при силе тока 2 А?

209. Составьте уравнения реакций, протекающих при электролизе раствора серной кислоты на платиновых электродах. Чем равна сила тока, если в течение 1 ч 15 мин. 20 с на аноде выделилось 8,4 л газа? Сколько литров газа выделилось при этом на катоде (н.у.)?

210. Составьте схемы электролиза водного раствора хлорида цинка для следующих случаев: а) анод медный; б) анод угольный. Какое количество электричества потребуется для выделения из раствора: а) 2 г водорода; б) 2 г кислорода?

211. Какие реакции протекают на электродах при электролизе раствора сульфата никеля: а) с графитовым анодом;



б) с кадмиевым анодом. Вычислите силу тока при электролизе CdSO_4 в течение 1 часа, если на графитовом аноде выделилось 11,2 л газа (н.у.).

212. За 10 мин из раствора платиновой соли ток силой 5 А выделил 1,517 г платины. Определите молярную массу эквивалента платины и валентность платины в соединении.

213. Неочищенная медь содержит примеси серебра и цинка. Что произойдет с этими примесями при электролитическом рафинировании меди? Составьте уравнения реакций.

При электролизе соли некоторого металла в течение 1,5 ч при силе тока 1,8 А на катоде выделилось 1,75 г этого металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

214. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 часов. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах. Какая масса серебра образовалась на катоде, и какой объем газа выделился на аноде (н.у.)?

215. На сколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора AgNO_3 проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах.

216. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 часов, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Составьте уравнения электродных процессов и вычислите силу тока.

217. Электролиз раствора CuSO_4 проводили с медным анодом в течение 4 часов при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода.

218. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора AgNO_3 . Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом.

219. Электролиз раствора CuSO_4 проводили в течение 15 мин при силе тока 2,5 А. Выделилось 0,72 г меди. Составьте элект-



ронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной).

220. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе расплавов и водных растворов NaCl и KOH . Сколько литров газа (н.у.) выделится на аноде при электролизе гидроксида калия, если электролиз проводить в течение 30 мин при силе тока 0,5 А?



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев.– М.: Химия, 1975. – 678 с.
2. Николаев Л.А. Физическая химия / Л.А. Николаев.– М.: Высш. шк., 1979. – 296 с.
3. Даниэльс Ф. Физическая химия / Ф.Даниэльс, Р.Ольберти.– М.: Мир, 1978.– 638 с.
4. Герасимов Я.И. Курс физической химии. В 2-х т. /Я.И. Герасимов. – М.: Химия, 1973.
5. Чанг Р. Физическая химия с приложением к биологическим системам / Р.Чанг. – М.: Мир, 1980.-662с.
6. Ленский А.С. Введение в биоорганическую и биофизическую химию / А.С. Ленский. – М.: Высш. шк., 1989. - 256 с.
7. Равич–Щербо М.И. Физическая и коллоидная химия / М.И.Равич-Щербо, В.В. Новиков. – М.: Высш. шк., 1975. -255 с.
8. Ульямс В. Физическая химия для биологов / В.Ульямс, Х.Ульямс. – М.: Мир, 1976. – 600 с.
9. Рут Г. Кислотно-щелочное состояние и электродный баланс / Г. Рут. – М.: Медицина, 1978. – 118 с.
10. Казанская А.С. Расчеты химических равновесий /А.С. Казанская, В.А.Скобло.– М.: Высш. шк., 1974. – 287 с.
11. Никольский Б.П. Ионоселективные электроды / Б.П. Никольский. – Л.: Химия, 1980. – 239 с.
12. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по химии /З.Е. Гольбрайх. – М.: Высш. шк., 1984. – 224 с.
13. Витинг Л.М. Задачи и упражнения по общей химии / Л.М. Витинг, Л.А. Резницкий. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 219 с.
14. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии / С.А. Балезин. – М.: Просвещение, 1980. – 272 с.
15. Мищенко К.П. Краткий справочник физических величин / К.П. Мищенко, А.А. Равдель. Под ред. К.П.Мищенко. – Л.: Химия, 1974. – 199 с.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье.– М.: Химия, 1989. – 390 с.



ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Справочные данные для расчета

1. Фундаментальные физические постоянные

Скорость света в вакууме	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Постоянная Планка	$h = 6,6261760 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 5,48580 \cdot 10^{-4} \text{ а.е.м}$
Масса покоя протона	$m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,00728 \text{ а.е.м}$
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,00866 \text{ а.е.м}$
Заряд электрона	$e = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м} = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = 96484,56 \text{ Кл/моль}$
Молярная газовая	$R = 8,31441 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$
постоянная	$R = 8,31441 \text{ (л}\cdot\text{кПа)/(К}\cdot\text{моль)}$
Объём моль идеального газа	$V_0 = 22,41383 \text{ л/моль}$ или
при нормальных условиях (0°C ; $101,325 \text{ кПа}$)	$V_0 = 22,41383 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$
Число π (пи)	$\pi = 3,1415926536$
Ангстрем	$\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$

2. Переводные множители

$1 \text{ эВ} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96486 \text{ Дж/моль};$
 $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж};$
 $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101325 \text{ Па} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа};$
 $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м};$
 $\ln N = 2,30259 \lg N; \quad 1 \text{ г} = 6,022169 \cdot 10^{23} \text{ а.е.м}$

Таблица А.1 - Десятичные приставки к названиям единиц

Множитель	Приставка	Обозначение	Множитель	Приставка	Обозначение
10^{-1}	деци	д	10^1	дека	да
10^{-2}	санти	с	10^2	гекто	г
10^{-3}	милли	м	10^3	кило	к
10^{-6}	микро	мк	10^6	мега	М
10^{-9}	нано	н	10^9	гига	Г
10^{-12}	пико	п	10^{12}	тера	Т
10^{-15}	фемто	ф	10^{15}	пета	П
10^{-18}	атто	а	10^{18}	экса	Э



**Таблица А.2 – Произведение растворимости (ПР)
малорастворимых веществ при 25 °С**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Фториды		Ag_2CO_3	$8,2 \cdot 10^{-12}$
BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$	CdCO_3	$5,2 \cdot 10^{-12}$
MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$	PbCO_3	$1,0 \cdot 10^{-13}$
PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$	MgCO_3	$4,0 \cdot 10^{-5}$
SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$	Hg_2CO_3	$8,9 \cdot 10^{-17}$
CaF_2	$3,9 \cdot 10^{-11}$	CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Хлориды		ZnCO_3	$1,5 \cdot 10^{-11}$
PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Hg_2Cl_2	$1,1 \cdot 10^{-18}$	Гидроксиды	
BiOCl	$7,0 \cdot 10^{-9}$	Ba(OH)_2	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Бромиды		Sr(OH)_2	$3,2 \cdot 10^{-4}$
PbBr_2	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$\text{Ca(OH)}_2 (\text{CaOH}^+, \text{OH}^-)$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$(\text{Ca}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Hg_2Br_2	$5,8 \cdot 10^{-23}$	$\text{Ag}_2\text{O} (\text{Ag}^+, \text{OH}^-)$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Иодиды		Ni(OH)_2 свежееосажд.	$2,0 \cdot 10^{-15}$
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH)_2 свежееосажд.	$6,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$\text{Mn(OH)}_2 (\text{Mn}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$4,5 \cdot 10^{-13}$
Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Cd(OH)_2 свежееосажд.	$2,2 \cdot 10^{-14}$
Сульфаты		$\text{Pb(OH)}_2 (\text{Pb}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$1,1 \cdot 10^{-20}$
CaSO_4	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$\text{PbO}_2 (\text{Pb}^{4+}, 4\text{OH}^-)$	$3,0 \cdot 10^{-66}$
Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{Fe(OH)}_2 (\text{FeOH}^+, \text{OH}^-)$	$3 \cdot 10^{-10}$
SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$(\text{Fe}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$8 \cdot 10^{-16}$
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Co(OH)_2 роз. свежееос.	$2,0 \cdot 10^{-15}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$\text{Zn(OH)}_2 (\text{Zn}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Хроматы		$\text{Cu(OH)}_2 (\text{Cu}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$5,0 \cdot 10^{-20}$
SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{HgO} (\text{Hg}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$3,0 \cdot 10^{-26}$
Hg_2CrO_4	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$\text{Sn(OH)}_2 (\text{Sn}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$6,3 \cdot 10^{-27}$
BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Sn(OH)_4	$1,0 \cdot 10^{-57}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cr(OH)}_3 (\text{Cr}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$\text{Al(OH)}_3 (\text{Al}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$1,0 \cdot 10^{-32}$
CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{Fe(OH)}_3 (\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$3,2 \cdot 10^{-38}$
CuCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-6}$	Co(OH)_3	$4,0 \cdot 10^{-45}$
Карбонаты		Оксалаты	
NiCO_3	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$
BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$	SrC_2O_4	$5,6 \cdot 10^{-8}$
SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$



Продолжение таблицы А.2

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Фосфаты		Сульфиды	
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$\text{MnS}_{\text{телесный}}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-31}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	NiS	$1 \cdot 10^{-24}$
CaHPO_4	$2,7 \cdot 10^{-7}$	CoS	$2 \cdot 10^{-25}$
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
AlPO_4	$5,75 \cdot 10^{-19}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$
		$\text{HgS}_{\text{черн.}}$	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Другие соли			
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	AgBrO_2	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$	AgClO_2	$2,0 \cdot 10^{-4}$
AgCN	$2,3 \cdot 10^{-16}$	AgClO_3	$5,0 \cdot 10^{-2}$
		AgIO_3	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Примечание – Величины ПР обычно приводятся в безразмерном виде. Однако нужно помнить, что ПР всегда определяются по концентрациям ионов, выраженным только в моль/л.



Таблица А.3 – Ионное произведение воды при температурах от 0 до 100 °С

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \quad \sqrt{K_w} = a_{H^+} = a_{OH^-},$$

где a_{H^+} и a_{OH^-} – активности ионов.

$t, ^\circ\text{C}$	K_w	$\sqrt{K_w}$	$t, ^\circ\text{C}$	K_w	$\sqrt{K_w}$
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,33 \cdot 10^{-7}$	30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$
5	$0,17 \cdot 10^{-14}$	$0,42 \cdot 10^{-7}$	31	$1,58 \cdot 10^{-14}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$	$0,54 \cdot 10^{-7}$	32	$1,70 \cdot 10^{-14}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$
15	$0,46 \cdot 10^{-14}$	$0,68 \cdot 10^{-7}$	33	$1,82 \cdot 10^{-14}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$
16	$0,50 \cdot 10^{-14}$	$0,71 \cdot 10^{-7}$	34	$1,95 \cdot 10^{-14}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
17	$0,55 \cdot 10^{-14}$	$0,74 \cdot 10^{-7}$	35	$2,09 \cdot 10^{-14}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$
18	$0,60 \cdot 10^{-14}$	$0,77 \cdot 10^{-7}$	36	$2,24 \cdot 10^{-14}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
19	$0,65 \cdot 10^{-14}$	$0,80 \cdot 10^{-7}$	37	$2,40 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-7}$
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	$0,83 \cdot 10^{-7}$	38	$2,57 \cdot 10^{-14}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$
21	$0,76 \cdot 10^{-14}$	$0,87 \cdot 10^{-7}$	39	$2,75 \cdot 10^{-14}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
22	$0,81 \cdot 10^{-14}$	$0,89 \cdot 10^{-7}$	40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
23	$0,87 \cdot 10^{-14}$	$0,93 \cdot 10^{-7}$	50	$5,50 \cdot 10^{-14}$	$2,34 \cdot 10^{-7}$
24	$0,93 \cdot 10^{-14}$	$0,96 \cdot 10^{-7}$	60	$9,55 \cdot 10^{-14}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	70	$15,8 \cdot 10^{-14}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$
26	$1,10 \cdot 10^{-14}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	80	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$
27	$1,17 \cdot 10^{-14}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	90	$38,0 \cdot 10^{-14}$	$6,17 \cdot 10^{-7}$
28	$1,29 \cdot 10^{-14}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	100	$55 \cdot 10^{-14}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$
29	$1,38 \cdot 10^{-14}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$			



Таблица А.4 – pH осаждения гидроксидов металлов

Гидроксид	Значение pH				
	начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона, равной		полного осаждения (остаточная концентрация меньше 10^{-5} М)	начала растворения осадка (осаждение перестаёт быть полным)	полного растворения выпавшего осадка
	1 М	0,01 М			
Sn(OH)_4	0	0,5	1	13	15
TiO(OH)_2	0	0,5	2,0	-	-
Sn(OH)_2	0,9	2,1	4,7	10	13,5
ZrO(OH)_2	1,3	2,25	3,75	-	-
HgO	1,3	2,4	5,0	11,5	-
Fe(OH)_3	1,5	2,3	4,1	14	-
Al(OH)_3	3,3	4,0	5,2	7,8	10,8
Cr(OH)_3	4,0	4,9	6,8	12	15
Be(OH)_2	5,2	6,2	8,8	-	-
Zn(OH)_2	5,4	6,4	8,0	10,5	12-13
Ag_2O	6,2	8,2	11,2	12,7	-
Fe(OH)_2	6,5	7,5	9,7	13,5	-
Co(OH)_2	6,6	7,6	9,2	14,1	-
Ni(OH)_2	6,7	7,7	9,5	-	-
Cd(OH)_2	7,2	8,2	9,7	-	-
Mn(OH)_2	7,8	8,8	10,4	14	-
Mg(OH)_2	9,4	10,4	12,4	-	-

Примечание – Приведены ориентировочные значения с учётом образования гидроксокомплексов. Следует учитывать, что при осаждении гидроксидов добавлением раствора щелочи к раствору соответствующей соли в местах, куда попадают капли осаждающего реактива, создается местное превышение значения pH и выпадение осадка, обратное растворение которого при перемешивании часто не происходит.



Таблица А.5 – Кажущиеся степени диссоциации некоторых веществ в водных растворах (0,1н) при 18 °С

Вещество	Формула	α	α , %
<u>Кислоты</u>			
Азотная	HNO_3	0,92	92
Фтороводородная	HF	0,08	8
Соляная	HCl	0,92	92
Бромоводородная	HBr	0,93	93
Иодоводородная	HI	0,95	95
Серная	H_2SO_4	0,58	58
Фосфорная	H_3PO_4	0,26	26
Сернистая	H_2SO_3	0,20	20
Уксусная	CH_3COOH	0,014	1,4
Угольная	H_2CO_4	0,0017	0,17
Сероводородная	H_2S	0,0010	0,1
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,31	31
Винная	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	0,13	13
Борная	H_3BO_3	0,0001	0,01
Синильная	HCN	0,00007	0,007
<u>Основания</u>			
Гидроксид калия	KOH	0,89	89
Гидроксид натрия	NaOH	0,84	84
Гидроксид бария	Ba(OH)_2	0,77	77
Гидроксид алюминия	Al(OH)_3	0,013	1,3
Гидроксид аммония	NH_4OH	0,013	1,3
<u>Вода</u>	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$



Продолжение таблицы А.5

Вещество	Формула	α	α , %
<u>Соли</u>			
Нитрат натрия	NaNO_3	0,86	86
Хлорид калия	KCl	0,86	86
Хлорид натрия	NaCl	0,84	84
Хлорид аммония	NH_4Cl	0,85	85
Хлорид бария	BaCl_2	0,73	73
Хлорид магния	MgCl_2	0,72	72
Хлорид алюминия	AlCl_3	0,63	63
Сульфат магния	MgSO_4	0,45	45
Сульфат калия	K_2SO_4	0,73	73
Сульфат натрия	Na_2SO_4	0,72	72
Сульфат цинка	ZnSO_4	0,40	40
Сульфат меди	CuSO_4	0,40	40
Фосфат натрия	Na_3PO_4	0,63	63

Примечание – Степень диссоциации (ионизации) определяется по электропроводности растворов. Данные для двух- и трёхосновных кислот относятся к первой ступени диссоциации (ионизации) этих кислот.



Таблица А.6 – Константы ионизации важнейших кислот и оснований

В таблице приведены термодинамические константы ионизации кислот и оснований при 25 °С.

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{An^-}}{a_{HAn}} = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{An^-}}{f_{HAn}}; \quad pK_a = -\lg K_a;$$

$$K_{\epsilon} = \frac{a_{Kt^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{KtOH}} = \frac{[Kt^+] \cdot [OH^-]}{[KtOH]} \cdot \frac{f_{Kt^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{KtOH}}; \quad pK_{\epsilon} = -\lg K_{\epsilon},$$

где a_{H^+} , a_{OH^-} и т.д. – активности ионов или молекул;
 $[H^+]$, $[An^-]$ и т.д. – концентрации ионов или молекул;
 f_{H^+} , f_{An^-} , f_{Kt^+} – коэффициенты активности ионов или молекул;
 pK_a и pK_b – показатели кислоты и основания соответственно.

Кислоты

Название	Формула	K_a	pK_a
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азидоводородная	HN_3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Азотноватистая K_1	$H_2N_2O_2$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	7,05
K_2		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Акриловая	$CH_2=CHCOOH$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	4,25
α -Аминопропионовая (α -Аланин)	$CH_3CH(NH_2)COOH$	$1,35 \cdot 10^{-10}$	9,87
β -Аминопропионовая (β -Аланин)	$NH_2(CH_2)_2COOH$	$4,4 \cdot 10^{-11}$	10,36
Аминоуксусная (глицин)	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,78
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,18
Борная (орто) K_1	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Борная (тетра) K_1	$H_2B_4O_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
K_2		$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Бромная	$HBrO_4$	$\approx 10^8$	– 8
Бромноватая	$HBrO_3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70



Продолжение таблицы А.6

Название	Формула	K_a	pK_a
Бромноватистая	$HBrO$	$2,51 \cdot 10^{-9}$	8,60
Бромоводородная	HBr	$\approx 1 \cdot 10^9$	- 9
Валериановая (норм.)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Валериановая (изо)	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,78
Ванадиевая (орто)			
K_2	H_3VO_4	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,95
K_3		$4,0 \cdot 10^{-15}$	14,4
Винилуксусная	$CH_2=CHCH_2COOH$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	4,42
Винная			
K_1	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
K_2		$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Вольфрамовая	H_2WO_4	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
Галловая	$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Германиевая			
K_1	H_4GeO_4	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,4
K_2		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
Гидросернистая			
(дитионистая)	$H_2S_2O_4$	$3,55 \cdot 10^{-3}$	2,45
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2(1,4)$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Гликолевая	$CH_2(OH)COOH$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,88
Глицериновая	$CH_2(OH)CH(OH)COOH$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Глутаминовая			
K_1	$HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	4,33
K_2		$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,92
Глутаровая	$HOOC(CH_2)_3COOH$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	4,34
K_2		$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
Глюконовая			
Двумолибденовая	$CH_2OH(CHOH)_4COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Двухромовая	$H_2Mo_2O_7$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
	$H_2Cr_2O_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Дитионистая			
см. Гидросернистая			



Продолжение таблицы А.6

Название		Формула	K_a	pK
Дитионовая	K ₁	$H_2S_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	0,2
	K ₂		$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,4
Железистосинеродистая	K ₃	$H_4[Fe(CN)_6]$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0
	K ₄		$6,8 \cdot 10^{-5}$	4,17
	K ₁		$2,8 \cdot 10^{-2}$	1,55
	K ₂		$5,4 \cdot 10^{-9}$	8,27
Йодная	K ₃	$HIO_4; H_5IO_6$	$1,05 \cdot 10^{-15}$	14,98
Йодноватая		HIO_3	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,79
Йодноватистая		HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Йодоводородная		HI	$\approx 1 \cdot 10^{11}$	-11
Коричная (<i>транс</i>)		$C_6H_5CH=CHCOOH$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	4,43
<i>м</i> -Крезол		$CH_3C_6H_4OH$	$9,8 \cdot 10^{-11}$	10,01
<i>о</i> -Крезол		$CH_3C_6H_4OH$	$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,20
<i>п</i> -Крезол		$CH_3C_6H_4OH$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	10,17
Кремниевая (орто)	K ₁	H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
	K ₂		$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
	K ₃		$2,0 \cdot 10^{-14}$	13,7
Кротоновая		$CH_3CH=CHCOOH$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,69
Лимонная	K ₁	$ \begin{array}{c} OH \\ \\ HOOC - C - C - COOH \\ \quad \\ H_2 \quad H_2 \\ \quad \\ COOH \quad COOH \end{array} $	$8,5 \cdot 10^{-4}$	3,07
	K ₂		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
	K ₃		$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
Малеиновая	K ₁	$HOOCCH=CHCOOH$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
	K ₂		$5,9 \cdot 10^{-7}$	6,23
Малоновая	K ₁	$HOOCCH_2COOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
	K ₂		$2,2 \cdot 10^{-6}$	5,66



Продолжение таблицы А.6

Название		Формула	K_a	pK_a
Марганцовая		$HMnO_4$	$\approx 10^2$	≈ 2
Марганцовистая	K_1		$\approx 10^{-1}$	≈ 1
	K_2	H_2MnO_4	$7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15
Масляная (норм.)		$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Масляная (изо)		$(CH_3)_2CHCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Миндальная		$C_6H_5CH(OH)COOH$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	3,41
Молибденовая	K_1		$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
	K_2	H_2MoO_4	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,1
Молочная		$CH_3CH(OH)COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Муравьиная		$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	K_1		$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
	K_2	H_3AsO_4	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
	K_3		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая		H_3AsO_3	$5,1 \cdot 10^{-10}$	9,29
Надпероксид водорода		HO_2	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,2
Пероксид водорода		H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
o-Нитробензойная		$NO_2C_6H_4COOH$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
8-Оксихинолин		C_9H_7ON	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пикриновая		$HOOC_6H_2(NO_2)_3$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
Пировиноградная		$CH_3COCOOH$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	2,49
Пирокатехин	K_1	$C_6H_4(OH)_2$ (1,2)	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,45
Плавиковая		<i>см. Фтороводородная</i>		
Пропионовая		CH_3CH_2COOH	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
Резорцин		$C_6H_4(OH)_2$ (1,3)	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,44
Родановодородная		$HSCN$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Салициловая		$C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Себациновая	K_1		$2,8 \cdot 10^{-5}$	4,55
	K_2	$HOOC(CH_2)_8COOH$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	5,5
Селенистая	K_1		$2,4 \cdot 10^{-3}$	2,62
	K_2	H_2SeO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
Селеноводородная	K_1		$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
	K_2	H_2Se	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0



Продолжение таблицы А.6

Название		Формула	K_a	pK_a
Селеновая	K_2	H_2SeO_4	$8,9 \cdot 10^{-3}$	2,05
Серная	K_1	H_2SO_4	$1 \cdot 10^3$	-3
	K_2		$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	K_1	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	K_1	H_2S	$8,9 \cdot 10^{-8}$	7,05
	K_2		$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,90
Сульфаминовая		H_2NSO_3H	$1,05 \cdot 10^{-1}$	0,98
Сульфаниловая		$H_2NC_6H_4SO_3H$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,20
Сульфосалициловая	K_2	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
	K_3		$1,8 \cdot 10^{-12}$	11,74
Сурьмяная		$H[Sb(OH)_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Теллуристая	K_1	H_2TeO_3	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
	K_2		$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Теллуриводородная	K_1	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
	K_2		$1 \cdot 10^{-11}$	11
Теллуровая	K_1	H_6TeO_6	$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
	K_2		$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
	K_3		$1 \cdot 10^{-15}$	15
Тетроловая		$CH_3C \equiv CCOOH$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,89
Тиосерная	K_1	$H_2S_2O_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
	K_2		$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Угольная	K_1	$CO_2(aq.) + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Фенол (карболовая)		C_6H_5OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Фосфористая	K_1	H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
	K_2		$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
Фосфорная (орто)	K_1	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3		$4,4 \cdot 10^{-13}$	12,36
Фосфорная (пиро)	K_1	$H_4P_2O_7$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,52
	K_2		$4,4 \cdot 10^{-3}$	2,36
	K_3		$2,5 \cdot 10^{-7}$	6,60
	K_4		$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25



Продолжение таблицы А.6

Название		Формула	K_a	pK_a
Фосфорноватая	K_1	$H_4P_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
	K_2		$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,81
	K_3		$5,4 \cdot 10^{-8}$	7,27
	K_4		$9,3 \cdot 10^{-11}$	10,03
Фосфорноватистая		H_3PO_2	$7,9 \cdot 10^{-2}$	1,1
о-Фталевая	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	3,1
	K_2		$4,0 \cdot 10^{-6}$	5,40
м-Фталевая	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
	K_2		$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
Фтороводородная		HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторофосфорная	K_1	$H_2[PO_3F]$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	0,55
	K_2		$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Фуमारовая	K_1	$HOOCCH=CHCOOH$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	3,03
	K_2		$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
Хлороводородная		HCl	$\approx 10^7$	≈ -7
Хлорноватистая		$HClO$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Хлористая		$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватая		$HClO_3$	$\approx 10^3$	≈ -3
Хлорная		$HClO_4$	$\approx 10^8$	≈ -8
Хромовая	K_1	H_2CrO_4	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,74
	K_2		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Уксусная		CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Хлоруксусная		$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Дихлоруксусная		$CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Трихлоруксусная		CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Циановая		$HCNO$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
Циановодородная (синильная)		HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Щавелевая	K_1	$HOOC-COOH$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_2		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Яблочная	K_1	$HOOCCH(OH)CH_2COOH$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
	K_2		$8,9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Янтарная	K_1	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
	K_2		$3,3 \cdot 10^{-6}$	5,48
Этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА)		$ \begin{array}{c} HOOC-CH_2 \quad \quad \quad CH_2-COOH \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad N-CH_2-CH_2-N \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\ HOOC-CH_2 \quad \quad \quad CH_2-COOH \end{array} $	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,99
	K_1		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
	K_2		$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
	K_3		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
	K_4			



Продолжение таблицы А.6

Основания

Название	Формула	K_a	pK_a
Алюминия гидроксид K_3	$Al(OH)_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,38
Бария гидроксид K_2	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бензидин K_1	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2 + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
K_2	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_3^+ + H_2O$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Гидразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,01
Гидроксиламин	$NH_2OH + H_2O$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	8,02
Гуанидин	$(H_2N)_2CNH + H_2O$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,52
Метиламин	$CH_3NH_2 + H_2O$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	3,28
Диметиламин	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Триметиламин	$(CH_3)_3N + H_2O$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	4,09
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2 + H_2O$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,33
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH + H_2O$	$7,1 \cdot 10^{-14}$	13,15
Железа(II) гидроксид K_2	$Fe(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Железа(III) гидроксид K_2	$Fe(OH)_3$	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
K_3	$Fe(OH)_3$	$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Кальция гидроксид K_2	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Магния гидроксид K_2	$Mg(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Марганца(II) гидроксид K_2	$Mn(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Меди(II) гидроксид K_2	$Cu(OH)_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
α - Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$8,4 \cdot 10^{-11}$	10,08
β - Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
8 - Оксихинолин	$C_9H_7ON + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиридин	$C_5H_5N + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Свинца гидроксид K_1	$Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
K_2	$Pb(OH)_2$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Семикарбазид	$H_2NCONHNH_2 + H_2O$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,57
Серебра гидроксид	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Стронция гидроксид K_2	$Sr(OH)_2$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,82



Продолжение таблицы А.6

Название	Формула	K_6	pK_6
Тиомочевина	$CS(NH_2)_2 + H_2O$	$1,35 \cdot 10^{-13}$	11,87
Уротропин (гексамети- лентетрамин)	$(CH_2)_6N_4 + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Фенилгидразин	$C_6H_5NHNH_2 + H_2O$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Хинолин	$C_9H_7N + H_2O$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	9,20
Хрома(III) гидроксид K_3	$Cr(OH)_3$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинка гидроксид K_2	$Zn(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Этаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH + H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этилендиамин K_1	$H_2NCH_2CH_2NH_2 + H_2O$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
K_2		$1,5 \cdot 10^{-7}$	6,82

Таблица А.7 – Подвижность некоторых ионов в водном растворе при бесконечном разбавлении (25°C)

Эквивалентная электропроводность ($См \cdot м^2 / моль$) электролита $\lambda_{ва}$ равна сумме подвижностей обоих ионов: $\lambda_{\infty A} = \lambda_{\infty B^+} + \lambda_{\infty A^-}$

Катионы	Подвижность $\lambda_{\infty B^+} \cdot 10^{-4}$, $См \cdot м^2 / моль$	Анионы	Подвижность $\lambda_{\infty A^-} \cdot 10^{-4}$, $См \cdot м^2 / моль$
H^+	362	OH^-	205
K^+	76	$1/4[Fe(CN)_6]^{4-}$	114
NH_4^+	76	$1/3[Fe(CN)_6]^{3-}$	104
Tl^+	75	$1/2SO_4^{2-}$	83
$1/2Pb^{2+}$	73	$1/2CrO_4^{2-}$	82
$1/3Fe^{3+}$	68	Br^-	81
$1/2Ba^{2+}$	66	$1/3PO_4^{3-}$	80
Ag^+	64	I^-	80
$1/2Ca^{2+}$	62	Cl^-	79
$1/2Sr^{2+}$	62	NO_3^-	74
$1/2Cu^{2+}$	57	$1/2C_2O_4^{2-}$	74
$1/2Zn^{2+}$	56	ClO_4^-	71
$1/2Mg^{2+}$	55	$1/2CO_3^{2-}$	70
$1/2Fe^{2+}$	54	HCO_3^-	46
$1/2Ni^{2+}$	52	CH_3COO^-	42
Na^+	52	IO_3^-	41
Li^+	39		



Таблица А.8 – Обозначения и названия некоторых единиц

Обозначение	Название	Обозначение	Название
А	ампер	Кл	кулон
Å	ангстрем	л	литр
а.е.м.	атомная единица массы	лк	люкс
Б	бел	лм	люмен
б	барн	м	метр
Бк	беккерель	мин	минута
В	вольт	Мкс	максвелл
Вб	вебер	Н	ньютон
Вт	ватт	П	пуаз
Гн	генри	Па	паскаль
г	грамм	рад	радиан
Гс	гаусс	с	секунда
Гц	герц	См	сименс
дин	дина	ср	стерадиан
Дж	джоуль	Тл	тесла
дптр	диоптрия	Ф	фарад
К	кельвин	ч	час
кал	калория	Э	эрстед
кд	кандела	эВ	электрон-вольт

Таблица А.9 – Приближенные значения средних коэффициентов активности ионов в зависимости от ионной силы

Ионная сила	Коэффициент активности					
	Однозарядные ионы	H^+	OH^-	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
0,0001	0,98	0,975	0,975	0,95	0,90	0,83
0,0002	0,98	0,980	0,980	0,94	0,87	0,77
0,0005	0,97	0,975	0,975	0,90	0,80	0,67
0,001	0,96	0,967	0,964	0,86	0,73	0,56
0,002	0,95	0,959	0,955	0,81	0,64	0,45
0,005	0,92	0,933	0,926	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,914	0,900	0,63	0,39	0,19
0,02	0,87	0,900	0,880	0,57	0,28	0,12
0,05	0,81	0,860	0,810	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,830	0,760	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,700	0,700	0,24	0,04	0,003
0,3	0,66	0,660	0,660	—	—	—
0,5	0,62	0,620	0,620	—	—	—



Таблица А.10 – Коэффициенты активности некоторых сильных электролитов

Электролит	Формула	Коэффициенты активности при различных концентрациях, моль/л			
		0,001	0,01	0,1	1,0
Кислоты					
Азотная	HNO ₃	0,97	0,90	0,79	0,72
Бромоводородная	HBr	0,97	0,91	0,81	0,87
Серная	H ₂ SO ₄	0,83	0,54	0,27	0,18
Соляная	HCl	0,97	0,90	0,80	0,81
Основания					
Бария гидроксид	Ba(OH) ₂	–	0,71	0,44	–
Калия гидроксид	KOH	–	0,90	0,80	0,76
Соли					
Нитрат алюминия	Al(NO ₃) ₃	–	–	0,20	0,19
Хлорид аммония	NH ₄ Cl	0,96	0,88	0,74	0,57
Хлорид бария	BaCl ₂	0,88	0,72	0,49	0,39
Сульфат кадмия	CdSO ₄	0,73	0,40	0,17	0,05
Хлорид кадмия	CdCl ₂	0,76	0,47	0,21	0,06
Иодид калия	KI	0,97	0,91	0,80	0,68
Сульфат калия	K ₂ SO ₄	0,89	0,71	0,43	–
Хлорид калия	KCl	0,97	0,90	0,77	0,61
Нитрат кальция	Ca(NO ₃) ₂	0,88	0,71	0,48	0,35
Хлорид кальция	CaCl ₂	0,89	0,73	0,52	0,51
Сульфат магния	MgSO ₄	–	0,40	0,18	0,06
Хлорид магния	MgCl ₂	–	–	0,62	0,56
Сульфат марганца	MnSO ₄	–	–	0,25	0,07
Сульфат меди	CuSO ₄	0,74	0,41	0,16	0,05
Хлорид меди	CuCl ₂	0,89	0,72	0,52	0,43
Бромид натрия	NaBr	0,97	0,91	0,80	0,69
Иодид натрия	NaI	0,97	0,91	0,83	0,80
Хлорид натрия	NaCl	0,97	0,90	0,78	0,66
Сульфат никеля	NiSO ₄	–	–	0,18	0,05
Нитрат свинца	Pb(NO ₃) ₂	0,88	0,69	0,37	0,11
Хлорид свинца	PbCl ₂	0,86	0,61	–	–
Нитрат серебра	AgNO ₃	–	0,90	0,72	0,40
Сульфат цинка	ZnSO ₄	0,70	0,39	0,15	0,05



Таблица А.11 – Важнейшие кислотно-основные индикаторы pK_{Ind} – показатель индикатора

$$pK_{\text{Ind}} = -\lg K_{\text{Ind}};$$

 pT – показатель титрования. pT – это pH наиболее четкого изменения окраски индикатора.

Индикатор	pK_{Ind}	pT	Интервал перехода окраски индикатора	Цвет	
				Кислотная форма	Основная форма
Тимоловый синий (1-й переход)	1,6	2,0	1,2 – 2,8	красный	желтый
Метиловый желтый	3,1	3,0	2,9 – 4,0	красный	желтый
Метиловый оранжевый	3,5	4,0	3,1 – 4,0	красный	желтый
Бромкрезоловый синий	4,9	4,5	3,8 – 5,4	желтый	синий
Метиловый красный	5,0	5,5	4,2 – 6,2	красный	желтый
Бромкрезоловый пурпурный	6,4	6,0	5,2 – 6,8	желтый	пурпурный
Бромтимоловый синий	7,1	7,0	6,0 – 7,6	желтый	синий
Феноловый красный	8,0	7,5	6,8 – 8,4	желтый	красный
Тимоловый синий (2-й переход)	9,0	8,5	8,0 – 9,6	желтый	синий
Фенолфталеин	8,7	9,0	8,2 – 10,0	бесцветный	пурпурный
Тимолфталеин	9,2	10,0	9,3 – 10,5	бесцветный	синий
Ализариновый желтый	10,1	11,0	10,1 – 12,1	желтый	фиолетовый



Таблица А.12 – Эбуллиоскопические и криоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$t_{\text{кип}},$ °C	$K_{\text{э}},$ [кг·°C/моль]	$t_{\text{зам}},$ °C	$K_{\text{к}},$ [кг·°C/моль]
Анилин	184,4	3,69	– 6	5,87
Ацетон	56,0	1,51	– 95	–
Бензол	80,2	2,57	5,5	5,12
Вода	100,0	0,52	0	1,86
Диэтиловый эфир	34,5	2,02	–	–
Пиридин	115,4	2,69	– 42	4,97
Уксусная кислота	118,1	2,93	16,6	3,90
Фенол	181,2	3,60	41	7,30
Хлороформ	61,2	3,88	–	–
Этиловый спирт	78,3	1,16	– 117	–

Таблица А.13 – Диэлектрическая проницаемость

Растворитель	ε	Растворитель	ε
Анилин	6,9	Толуол	2,4
Ацетон	20,9	Уксусная кислота	6,2
Бензол	2,3	Фенол	9,8
Вакуум (безвоздушное пространство)	1	Хлороформ (трихлорметан)	4,8
Вода	78,3	Циклогексан	2,0
Гексан	1,9	Четыреххлористый углерод	2,2
Глицерин	42,5	Этилацетат	6,0
Касторовое масло	4,6	Этиловый спирт	24,3
Ксилол	2,2	Этиленгликоль	46,7
Метиловый спирт (древесный спирт)	32,6	Этиловый или диэтиловый эфир (серный эфир)	4,3
Пиридин	12,3		



**Таблица А.14 – Электрохимический ряд напряжений
металлов при 25 °С**

Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В
Li^+/Li	-3,045	Fe^{2+}/Fe	-0,440
Rb^+/Rb	-2,925	Cd^{2+}/Cd	-0,404
K^+/K	-2,924	In^{3+}/In	-0,343
Cs^+/Cs	-2,923	Tl^+/Tl	-0,336
Ra^{2+}/Ra	-2,920	Co^{2+}/Co	-0,277
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Ni^{2+}/Ni	-0,250
Sr^{2+}/Sr	-2,888	Mo^{3+}/Mo	-0,200
Ca^{2+}/Ca	-2,864	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Na^+/Na	-2,711	Pb^{2+}/Pb	-0,126
Ac^{3+}/Ac	-2,600	In^+/In	-0,025
La^{3+}/La	-2,522	Fe^{3+}/Fe	-0,036
Y^{3+}/Y	-2,372	Sn^{4+}/Sn	-0,010
Mg^{2+}/Mg	-2,370	H^+/H	0,000
Yb^{3+}/Yb	-2,270	Ge^{2+}/Ge	+0,010
Sc^{3+}/Sc	-2,077	Sb^{3+}/Sb	+0,240
Pu^{3+}/Pu	-2,030	Re^{3+}/Re	+0,300
Th^{4+}/Th	-1,900	Bi^{3+}/Bi	+0,200
Be^{2+}/Be	-1,847	Cu^{2+}/Cu	+0,338
U^{3+}/U	-1,800	Co^{3+}/Co	+0,460
Ti^{2+}/Ti	-1,628	Cu^+/Cu	+0,521
Al^{3+}/Al	-1,660	Tl^{3+}/Tl	+0,710
Zr^{4+}/Zr	-1,530	Pb^{4+}/Pb	+0,780
U^{4+}/U	-1,400	Ag^+/Ag	+0,799
Ti^{3+}/Ti	-1,208	Hg^+/Hg	+0,788
Mn^{2+}/Mn	-1,180	Rh^{3+}/Rh	+0,800
V^{2+}/V	-1,180	Os^{2+}/Os	+0,700
Nb^{3+}/Nb	-1,100	Hg^{2+}/Hg	+0,852
Cr^{2+}/Cr	-0,913	Pd^{2+}/Pd	+0,987
V^{3+}/V	-0,835	Ir^{3+}/Ir	+1,000
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Pt^{2+}/Pt	+1,200
Cr^{3+}/Cr	-0,744	Au^{3+}/Au	+1,498
Ga^{+3}/Ga	-0,529	Au^+/Au	+1,691



Таблица А.15 – Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водном растворе при 25 °С

Элемент	Электродная реакция	ϕ^0 , В
Азот	$\text{NO}_3^- + \hat{e} + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,81
	$\text{NO}_3^- + 3\hat{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,96
	$\text{NO}_3^- + 2\hat{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+ 0,01
	$\text{NO}_3^- + 8\hat{e} + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,87
Бром	$\text{Br}_2^0 + 2\hat{e} = 2\text{Br}^-$	+ 1,09
	$2\text{BrO}_3^- + 10\hat{e} + 12\text{H}^+ = \text{Br}_2^0 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
Железо	$\text{Fe}^{3+} + \hat{e} = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \hat{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
Йод	$\text{I}_2^0 + 2\hat{e} = 2\text{I}^-$	+0,535
	$\text{IO}_3^- + 6\hat{e} + 6\text{H}^+ = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,085
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\hat{e} = \text{Ca}^0$	-2,87
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\hat{e} = \text{Cd}^0$	-0,404
Марганец	$\text{MnO}_4^- + 5\hat{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$\text{MnO}_4^- + 3\hat{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + \hat{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
	$\text{MnO}_2 + 2\hat{e} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Мышьяк	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\hat{e} + 2\text{H}^+ = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,55
Свинец	$\text{PbO}_2 + 2\hat{e} + 4\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46



Продолжение таблицы А.15

Элемент	Электродная реакция	ϕ^0 , В
Сера	$S^0 + 2\hat{e} = S^{2-}$	-0,48
	$S^0 + 2\hat{e} + 2H^+ = H_2S$	+0,141
	$SO_3^{2-} + 4\hat{e} + 3H_2O = S + 6OH^-$	-0,66
	$SO_4^{2-} + 2\hat{e} + H_2O = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,90
	$SO_4^{2-} + 2\hat{e} + 2H^+ = SO_3^{2-} + H_2O$	+0,20
	$SO_4^{2-} + 8\hat{e} + 10H^+ = H_2S + 4H_2O$	-0,311
	$S_2O_8^{2-} + 2\hat{e} = 2SO_4^{2-}$	+2,01
Фосфор	$H_3PO_4 + 2\hat{e} + 2H^+ = H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
	$H_3PO_4 + 5\hat{e} + 5H^+ = P + 4H_2O$	-0,41
Фтор	$F_2^0 + 2\hat{e} = 2F^-$	+2,87
Хлор	$Cl_2^0 + 2\hat{e} = 2Cl^-$	+1,358
	$ClO_3^- + 6\hat{e} + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O$	+1,45
	$ClO_3^- + 6\hat{e} + 3H_2O = Cl^- + 6OH^-$	+0,62
Хром	$CrO_4^{2-} + 3\hat{e} + 4H_2O = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,12
	$CrO_4^{2-} + 3\hat{e} + 4H^+ = Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
	$CrO_4^{2-} + 3\hat{e} + 4H^+ = CrO_2^- + 2H_2O$	+0,945
	$Cr_2O_7^{2-} + 6\hat{e} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
Водород. Кислород	$2H^+ + 2\hat{e} = H_2^0$	0,00
	$2H_2O + 2\hat{e} = H_2^0 + 2OH^-$	-0,41
	$O_2^0 + 2H_2O + 4\hat{e} = 4OH^-$	+0,401
	$2H_2O - 4\hat{e} = O_2^0 + 4H^+$	+1,23

**Таблица А.16 – Значения газовой постоянной (R)
в различных единицах**

Значение R	Единицы измерения
8.3143	Дж/(моль·К)
0.08206	л·атм/(моль·К)
1.9873	кал/(моль·К)



**Таблица А.17 – Термодинамические константы веществ
при стандартных условиях:**

$T_0 = 298 \text{ К}$, $P_0 = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па}$, 1 моль вещества

ВЕЩЕСТВО	ΔH^0 кДж/моль	ΔG^0 кДж/моль	S^0 Дж/(моль·К)
C(графит)	0	0	5,4
CO(г)	-110,6	-137,2	197,7
CO ₂ (г)	-393,8	-394,6	213,8
O ₂ (г)	0	0	205,0
H ₂ (г)	0	0	130,7
H ₂ O(г)	-242,0	-228,8	188,9
H ₂ O(ж)	-286,0	-237,4	70,0
H ₂ O(кр)	-291,8	-278,7	39,3
H ₂ O ₂ (ж)	-187,9	-120,5	109,6
F ₂ (г)	0	0	202,9
HF(г)	-270,9	-273,0	173,8
Cl ₂ (г)	0	0	222,9
HCl(г)	-92,4	-94,5	186,9
HCl(р)	-166,9	-131,2	56,5
I ₂ (к)	0	0	116,5
I ₂ (г)	62,3	19,2	260,6
HI(г)	26,6	1,8	206,48
HI(р)	-55,2	-51,5	111,3
KOH(к)	-425,8	-380,2	79,32
KOH(р)	-477,3	-440,5	91,6
NH ₃ (г)	-46,19	-16,7	192,6
N ₂ O(г)	82,1	104,2	219,9
NH ₄ Cl(к)	-314,4	-203,3	95,8
NH ₄ NO ₃ (к)	-365,4	-183,9	151,0
PH ₃ (г)	5,4	13,4	210,1
P ₂ O ₅ (к)	-1492	-1348,8	114,5
P ₄ O ₁₀ (к)	-2984,0	-2697,8	228,8
S(к)	0	0	31,9



Продолжение таблицы А.17

ВЕЩЕСТВО	ΔH^0 кДж/моль	ΔG^0 кДж/моль	S^0 Дж/(моль·К)
H ₂ S(р)	-39,8	-27,9	121,3
CaO(к)	-635,0	-603,6	39,7
CaCO ₃ (к)	-1207,7	-1129,6	91,6
Mg(кр)	0	0	32,7
MgO(кр)	-601,8	-569,6	26,9
Zn(кр)	0	0	41,7
ZnO(к)	-350,8	-320,9	43,8
Fe(г)	416,5	371,3	180,4
Fe(кр)	0	0	27,2
FeO(к)	-265,0	-244,5	60,8
Ti(к)	0	0	30,6
TiO ₂ (к)	-943,5	-888,2	50,2
CuO(к)	-162,1	-129,5	42,7
C ₂ H ₂ (г)	226,8	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г)	52,3	68,1	219,4
C ₂ H ₆ (г)	-89,7	-32,9	229,5
C ₆ H ₆ (г)	82,9	129,7	269,2
C ₆ H ₆ (ж)	49,0	124,5	172,8
C ₁₀ H ₈ (к) нафталин	75,4	198,4	166,9
НСООН(г)	-362,6	-335,7	251,0
НСООН(ж)	-409,2	-346,0	128,9
CH ₃ ОН(ж)	-238,7	-161,9	126,7
C ₂ H ₅ ОН(ж)	-277,6	-174,8	160,7
CH ₃ СОСН ₃ (ж) ацетон	-248,3	-155,4	200,0
CH ₂ ОНСНОНСН ₂ ОН глицерин	-659,4	-469,0	207,9
C ₆ H ₁₂ O ₆ (к) глюкоза	-1273,0	-919,5	-
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (к) сахароза	-2219	-1528	360



**Таблица А.18 – Константа и степень диссоциации
слабых электролитов**

Электролиты	Формула	Константа диссоциации	Степень диссоциации в 0,1н растворе, %
Азотистая кислота	HNO_2	$K = 5,1 \cdot 10^{-4}$	6,4
Аммиак (гидроксид аммония)	NH_4OH	$K = 1,76 \cdot 10^{-5}$	1,3
Муравьиная кислота	HCOOH	$K = 1,8 \cdot 10^{-4}$	4,2
Ортоборная кислота	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	0,01
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$	26
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	20,0
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$	0,1
Синильная кислота	HCN	$K = 6,2 \cdot 10^{-10}$	0,007
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	0,17
Уксусная кислота	CH_3COOH	$K = 1,74 \cdot 10^{-5}$	1,4
Фтороводородная кислота	HF	$K = 6,2 \cdot 10^{-4}$	15
Хлорноватистая кислота	HClO	$K = 5,0 \cdot 10^{-8}$	0,05



Таблица А.19 – Классификация электролитов по силе

Сильные электролиты $\alpha > 30\%$, $K > 10^{-2}$		Слабые электролиты $\alpha < 30\%$, $K < 10^{-2}$	
LiOH	$K = 6,8 \cdot 10^{-1}$	NH ₄ OH	$K = 1,76 \cdot 10^{-5}$
HBrO ₃	$K = 2,0 \cdot 10^{-1}$	Pb(OH) ₂	$K = 9,55 \cdot 10^{-4}$
HIO ₃	$K = 1,6 \cdot 10^{-1}$	AgOH	$K = 5,0 \cdot 10^{-3}$
H ₂ MnO ₄	$K = 1 \cdot 10^{-1}$	H ₂ S	$K = 8,9 \cdot 10^{-8}$
HSCN	$K = 1,4 \cdot 10^{-1}$	CH ₃ COOH	$K = 1,74 \cdot 10^{-5}$
H ₂ S ₂ O ₃	$K = 2,5 \cdot 10^{-1}$	HNO ₂	$K = 5,1 \cdot 10^{-4}$
H ₂ CrO ₄	$K = 1,8 \cdot 10^{-1}$	H ₂ CO ₃	$K = 4,5 \cdot 10^{-7}$
CCl ₃ COOH	$K = 2,0 \cdot 10^{-1}$	H ₂ SO ₃	$K = 1,7 \cdot 10^{-2}$
Очень сильные		Очень слабые	
NaOH	$K = 5,9$	H ₂ O	$K = 1,8 \cdot 10^{-16}$
HNO ₃	$K = 4,4 \cdot 10^1$	H ₃ BO ₃	$K = 5,8 \cdot 10^{-10}$
HMnO ₄	$K = 2,0 \cdot 10^2$	H ₄ SiO ₄	$K = 1,3 \cdot 10^{-10}$
H ₂ SO ₄	$K = 1,0 \cdot 10^3$	HBrO	$K = 2,5 \cdot 10^{-9}$
HClO ₄	$K = 1,0 \cdot 10^8$	HClO	$K = 5,0 \cdot 10^{-8}$

Примечание – Приведены значения константы диссоциации электролитов по первой ступени (K) в водных растворах при температуре 298 К.



Таблица А.20 – Атомные массы, округленные для решения задач

Элемент	Символ	Атомная масса	Элемент	Символ	Атомная масса
Азот	N	14,0	Марганец	Mn	54,9
Алюминий	Al	27,0	Медь	Cu	63,6
Аргон	Ar	39,9	Молибден	Mo	95,9
Барий	Ba	137,3	Мышьяк	As	74,9
Бериллий	Be	9,0	Натрий	Na	23,0
Бор	B	10,8	Неодим	Nd	144,2
Бром	Br	79,9	Неон	Ne	20,2
Ванадий	V	51,0	Никель	Ni	58,7
Висмут	Bi	209,0	Ниобий	Nb	92,9
Водород	H	1,0	Олово	Sn	118,7
Вольфрам	W	183,9	Платина	Pt	195,1
Галлий	Ga	69,7	Ртуть	Hg	200,6
Гафний	Hf	178,5	Рубидий	Rb	85,5
Гелий	He	4,0	Свинец	Pb	207,2
Германий	Ge	72,6	Селен	Se	79,0
Железо	Fe	55,9	Сера	S	32,0
Золото	Au	197,0	Серебро	Ag	107,9
Индий	In	114,8	Стронций	Sr	87,6
Йод	I	126,9	Сурьма	Sb	121,8
Кадмий	Cd	112,4	Тантал	Ta	181,0
Калий	K	39,1	Теллур	Te	127,6
Кальций	Ca	40,0	Титан	Ti	47,9
Кислород	O	16,0	Углерод	C	12,0
Кремний	Si	28,2	Фосфор	P	31,0
Кобальт	Co	58,9	Фтор	F	19,0
Криптон	Kr	83,8	Хлор	Cl	35,5
Ксенон	Xe	131,3	Хром	Cr	52,0
Лантан	La	138,9	Цезий	Cs	132,9
Литий	Li	7,0	Церий	Ce	140,1
Магний	Mg	24,3	Цинк	Zn	65,4



Таблица А.21 – Названия важнейших кислот и солей

Формула Кислоты	Название	
	кислоты	соли
HAlO_2	Метаалюминиевая	Метаалюминат
HAsO_3	Метамышьяковая	Метаарсенат
H_3AsO_4	Ортомышьяковая	Ортоарсенат
HAsO_2	Метамышьяковистая	Метаарсенит
H_3AsO_3	Ортомышьяковистая	Ортоарсенит
HBO_2	Метаборная	Метаборат
H_3BO_3	Ортоборная	Ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тетраборная	Тетраборат
HBr	Бромоводородная	Бромид
HBrO	Бромноватистая	Гипобромит
HBrO_3	Бромноватая	Бромат
HCOOH	Муравьиная	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	Ацетат
HCN	Циановодородная	Цианид
H_2CO_3	Угольная	Карбонат
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелевая	Оксалат
HCl	Хлороводородная	Хлорид
HClO	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
HCrO_2	Метахромистая	Метахромит
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромовая	Дихромат
HI	Йодоводородная	Иодид
HIO	Йодноватистая	Гипоидит
HIO_3	Йодноватая	Иодат
HIO_4	Йодная	Периодат
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	Манганат
H_2MoO_4	Молибденовая	Молибдат
HN_3	Азидоводородная	Азид



Продолжение таблицы А.21

Формула Кислоты	Название	
	Кислоты	соли
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Пирофосфорная	Пирофосфат
H_3PO_3	Фосфористая	Фосфит
H_3PO_2	Фосфорноватистая	Гипофосфит
H_2S	Сероводородная	Сульфид
HSCN	Родановодородная	Роданид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосерная	Тиосульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Пиросерная	Пиросульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Надсерная	Персульфат
H_2Se	Селеноводородная	Селенид
H_2SeO_3	Селенистая	Селенит
H_2SeO_4	Селеновая	Селенат
H_2SiO_3	Кремниевая	Силикат
HVO_3	Ванадиевая	Ванадат
H_2WO_4	Вольфрамовая	Вольфрамат



Таблица А.22 – Растворимость солей и оснований

Ионы	OH ⁻ гидроксид	NO ₃ ⁻ нитрат	Cl ⁻ хлорид	S ²⁻ сульфид	SO ₄ ²⁻ сульфат	SO ₃ ²⁻ сульфит	CO ₃ ²⁻ карбонат	SiO ₃ ²⁻ силикат	PO ₄ ³⁻ фосфат	CH ₃ COO ⁻ ацетат
H ⁺		P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	—	P	H	H	M	M	H	H	H	P
Ba ²⁺	P	P	P	P	H	M	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	P	P	M	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	M	P	P	H	P	M	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	P	H	P	M	H	H	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	H	P	—	—	—	H	P
Hg ²⁺	—	P	P	H	P	—	—	—	H	P
Pb ²⁺	H	P	M	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	P	H	P	M	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	H	P	—	—	—	H	—
Al ³⁺	H	P	P	—	P	—	—	—	H	—



Учебное издание

Корж Елена Николаевна

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ТЕОРИЯ И ЗАДАЧИ**

Учебное пособие

Компьютерный набор: Е.Н. Корж



В авторской редакции

Изд. № 217/2020. Объем 13 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

