

Тема 3

1. Растворы и дисперсные системы.

2. Межмолекулярное взаимодействие, комплексные соединения

1. Растворы и дисперсные системы (часть 1)

Растворы – это гомогенные (однородные, однофазные) системы, состоящие из двух и более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия. Раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Не применимы эти понятия к газовым смесям и твердым растворам.

Растворитель - это то, что находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор, если же агрегатное состояние одинаковое, то растворителем является то вещество, которого больше. Если в растворе присутствует сильный электролит, то он, независимо от соотношения, рассматривается как растворенное вещество (например, 96%-ый раствор H_2SO_4).

По агрегатному состоянию растворы могут быть *твердыми*, *жидкими* и *газообразными*. Наибольшее значение имеют *жидкие (водные)* растворы.

Классификация растворов

1. По агрегатному состоянию

т/ж ($NaCl/H_2O$)
ж/ж (H_2SO_4/H_2O)
г/ж (HCl/H_2O)
т/т (сплавы металлов, например, Cu и Ag)
г/г (воздух) и другие
т-твердое;
ж-жидкое;
г-газообразное.

2. По свойствам растворенного вещества

- 1) растворы *неэлектролитов* (молекулярные растворы, вещества дробятся до молекул), пример: спирт, сахар, глицерин –
- 2) растворы *электролитов* (ионные растворы), пример: хлорид натрия, гидроксид натрия, сульфат натрия .

Механизм процесса растворения. Гидратная теория Менделеева

Растворение – это физико-химический процесс, причиной перехода соединения в раствор является физико-химическое взаимодействие составных частей раствора – растворителя и растворенного вещества – а именно, разрыв старых и образование новых связей; их электростатическое взаимодействие; диффузия частиц растворителя и растворенного вещества.

Реальные растворы – это системы, промежуточные между химическими соединениями и механическими смесями.

Очень важна *диффузия* – скорость диффузии влияет на скорость растворения (это *физический процесс*). Пример: если раствор медного купороса синего цвета ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) поместить в 3 пробирки и не перемешивать, пробирки поставить с интервалом 1 и 2 суток и наблюдать за происходящими изменениями, то видно, как медный купорос диффундирует вверх.

Химическое взаимодействие – взаимодействие молекул растворителя с молекулами растворенного вещества. Одно из доказательств химического взаимодействия – *тепловые эффекты* при растворении. Пример: при растворении H_2SO_4 в воде происходит сильное разогревание; напротив, при растворении нитрата аммония (NH_4NO_3) в воде наблюдается отрицательный тепловой эффект (стакан с раствором примерзает к деревянной скамеечке, поверхность которой смочена водой). *Изменение объема* раствора, *образование сольватов* (гидратов), *тепловые эффекты* при растворении подтверждают *химическую* природу процесса растворения.

$$\pm Q_{\text{раств}} = -Q_{\text{реш}} - Q_{\text{дифф}} + Q_{\text{гидр}}, \text{ где}$$

$-Q_{\text{реш}}$ - разрушение кристаллической решетки твердого вещества (химический процесс),

$-Q_{\text{дифф}}$ - диффузионное расширение растворяющегося вещества на весь объем раствора (физический процесс). Таким образом, теплота расходуется на химический и физический процессы.

$Q_{\text{гидр}}$ - теплота образования гидратов. Некоторые соединения в растворе образуют настолько прочные соединения с водой, что при выделении их из растворов увлекают ее за собой и образуют кристаллогидраты – достаточно прочные соединения (например, $CuSO_4 \times 5H_2O$). Образование гидратов в растворе установил Менделеев (на примере $H_2SO_4 \times nH_2O$). Он же разработал химическую теорию растворов.

Физическая теория (без учета химического взаимодействия) – предложена Вант-Гоффом (разрабатывали ее также Рауль и Аррениус). Исходное ее положение – утверждение об отсутствии взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Растворитель рассматривается как индифферентная среда. Современная теория – синтез физической и химической теорий.

Характеристика растворов

1. *Растворимость* – это свойство вещества растворяться в воде или других растворителях. Все вещества по растворимости делят на три группы:

- 1) *хорошо растворимые*, например, сахар, спирт, соляная кислота в воде;
- 2) *малорастворимые*, например, гипс, бензол, молекулярный кислород в воде;
- 3) *практически нерастворимые*, например, стекло, растительное масло, инертные газы в воде.

Растворимость веществ в воде зависит от природы растворенного вещества, давления (для газов) и температуры.

Растворы бывают *насыщенными* – раствор находится в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества; *ненасыщенными* – вещества растворено меньше, чем в насыщенном; *пересыщенными* – вещества растворено больше, чем в насыщенном растворе – это неустойчивые системы и достаточно встряхнуть раствор, чтобы выпал осадок. Пересыщенные растворы образуются, например, из $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$, CH_3COONa .

Количественно растворимость выражают концентрацией насыщенного раствора – чаще это *коэффициент растворимости* или *растворимость* – число

граммов вещества, которое можно растворить в 100г воды при данной температуре (например, растворимость $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при 18°C составляет 51,7г, т.е. в 100г воды растворяется 51,7г нитрата свинца при данной температуре). При повышении температуры растворимость может повышаться, понижаться или практически не изменяться. Наглядно зависимость твердых веществ от температуры изображают с помощью *кривых растворимости*.

2. **Концентрация** – содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Способы выражения состава раствора (концентрации)

Массовая доля растворенного вещества ($\omega_{\text{в-ва}}$) – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (в долях ед. или в %):

$$\omega_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{р.в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \times 100, \text{ где}$$

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

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, г.

Пример, H_2SO_4 – 5%-ый раствор означает, что в 100г раствора H_2SO_4 содержится серная кислота, массой 5г, и вода, массой 95г.

Молярная концентрация (C_M) – физическая величина, равная отношению количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C(A) = \frac{n(A)}{V} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V}, \text{ (обозначают также } C_M), \text{ моль/л, где}$$

$n(A)$ – количество вещества, моль;

V – объем раствора, л;

$m(A)$ – масса растворенного вещества, г;

$M(A)$ – молярная масса вещества, г/моль;

Нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалентов) – равна отношению числа молей эквивалентов растворенного вещества к объему раствора

$$C_n = C\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}A\right)}{V} = \frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V}, \text{ моль/л, где}$$

z – число эквивалентности, $1/z$ – фактор эквивалентности;

$n\left(\frac{1}{z}A\right)$ – число молей эквивалентов растворенного вещества A , моль;

$M\left(\frac{1}{z}A\right)$ – молярная масса эквивалента вещества A (эквивалентная масса), моль/л;

$m(A)$ – масса растворенного вещества A , г;

V – объем раствора, л.

Моляльная концентрация – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя

$$m(A) = \frac{n(A)}{m_{\text{растворителя}}}, \text{ моль/кг, где}$$

$n(A)$ – количество вещества, моль;

$m_{\text{растворителя}}$ – масса растворителя, кг;

Другие виды концентрации – массово-объемная, а также состав раствора выражают **мольными долями**.

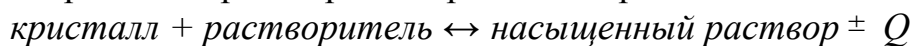
Растворимость твердых веществ в жидких растворителях

На растворимость твердых веществ в жидких растворителях главным образом влияет природа растворяемого вещества, растворителя и температура. Давление значительно не сказывается, т.к. изменения объема не происходит.

Температура влияет на растворимость твердых веществ по-разному, что определяется знаком и величиной теплового эффекта растворения. Для большинства твердых тел растворимость увеличивается с повышением температуры. Температурную зависимость растворимости твердых тел выражают с помощью кривых растворимости – $p = f(t)$.

Растворимость большинства твердых тел сопровождается *поглощением* тепла, так как значительное количество энергии затрачивается на *разрушение* кристаллической решетки твердого тела, что обычно не полностью компенсируется энергией, выделяющейся при образовании гидратов (сольватов).

К процессам растворения применим принцип Ле-Шателье:



Если теплота (Q) поглощается, то с повышением температуры, повышается и растворимость (равновесие сдвигается вправо). С поглощением тепла растворяются KNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl , KJ – растворимость повышается с повышением температуры. С выделением энергии – растворение щелочей, многих солей лития, магния, алюминия.

Растворимость газов

В отличие от большинства твердых веществ и жидкостей растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается.

Примеры. 1. Известно, что если оставить стакан с холодной водой в теплом помещении, то через некоторое время на внутренних стенках появляются пузырьки воздуха. 2. Гибель рыбы летом вследствие нехватки кислорода (1996г в Кургане установилась очень жаркая погода, температура поднялась выше 30°C), т.к. растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (вследствие сольватации их молекул), тогда согласно принципу Ле-Шателье, при повышении температуры растворимость газов понижается, поэтому из речной воды кислород при высоких температурах удалился.

Реже встречаются противоположные случаи – например, растворение благородных газов в органических растворителях, с повышением температуры увеличивается.

Поскольку при растворении газообразных веществ в жидкости объем системы уменьшается, то рост давления (принцип Ле-Шателье) способствует увеличению растворимости газов. Эта зависимость выражается *законом Генри* (1803г.):

растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна его парциальному давлению

$$C = k \cdot p, \text{ где}$$

C – массовая концентрация газа в растворе;

k – коэффициент пропорциональности или постоянная Генри;

p – парциальное давление газа.

Парциальным давлением i -го компонента газовой смеси называют то давление, которое имел бы этот компонент при данной температуре, если он один занимал бы этот же объем, который имеет газовая смесь. При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению.

Закон Генри справедлив для сравнительно разбавленных растворов при невысоких давлениях (парциальных) и в отсутствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого вещества (газа) и растворителем.

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Неэлектролиты – в растворах и расплавах на ионы не распадаются и электрический ток не проводят. Это большинство органических соединений.

Диффузия и осмос

В разбавленных растворах неэлектролитов молекулы растворенного вещества практически не взаимодействуют друг с другом (между ними большое расстояние), поэтому их поведение аналогично поведению идеального газа.

Для растворов неэлектролитов характерна диффузия.

Опыт 1. Если поместить в сосуд раствор сахарозы и сверху осторожно добавить воду, то через некоторое время произойдет самопроизвольное перемешивание раствора сахарозы и воды за счет *диффузии* – самопроизвольное распределение молекул растворителя и растворенного вещества на весь объем раствора. Это двусторонний процесс.

Опыт 2. В U-образную трубку поместим перегородку (полупроницаемая мембрана). В одно колено трубки поместим разбавленный раствор сахарозы, в другое – воду. Начнется процесс перемещения молекул воды через полупроницаемую мембрану (односторонний процесс), выравнивание концентраций происходит только за счет молекул воды, которые больше диффундируют в раствор, чем назад. Через некоторое время наступает равновесие и скорость проникновения молекул воды в обоих направлениях выравнивается. Разность столбов жидкости в левом и правом колене в этот момент и равна осмотическому давлению. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану называется *осмосом*. Это то давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос. Осмотическое давление не существует в растворе, а только при наличии полупроницаемой перегородки. Величина осмотического давления может быть значительной (например, 4%-ный раствор сахара имеет осмотическое давление 2,7 атм при 14°C).

Закон Вант-Гоффа. Математическое выражение закона Вант-Гоффа совпадает с математическим выражением объединенного газового закона, т.к. разбавленные растворы неэлектролитов ведут себя как идеальные газы. Тогда

$$p = CRT$$

где p – осмотическое давление, кПа;

C – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К);

T – абсолютная температура раствора, К.

Формулировка закона: осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при той же температуре находилось в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора, или:

осмотическое давление прямо пропорционально концентрации раствора неэлектролита и температуре.

Законы Рауля

Давление над раствором нелетучего растворимого вещества всегда меньше, чем над растворителем при этой же температуре. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным, и каждой жидкости присуще определенное давление насыщенного пара.

I закон Рауля

Формулировка: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n + n_0}, \text{ где}$$

p_0 – давление пара чистого растворителя;

p – давление пара растворителя над раствором;

n – число молей растворенного вещества;

n_0 – число молей растворителя.

Для разбавленных растворов $n + n_0 \approx n_0$, значит,

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0}$$

Так как температура кипения и кристаллизации растворов зависят от давления пара над растворами, а они понижаются, то температура кипения раствора всегда выше, чем чистого растворителя, температура замерзания – ниже.

(P.S. Если раствор кипит, значит давление пара над раствором равно атмосферному).

Зависимость между понижением температуры кристаллизации и повышением температуры кипения от концентрации раствора устанавливает второй закон Рауля.

II закон Рауля:

Формулировка: Как понижение температуры кристаллизации, так и повышение температуры кипения раствора пропорционально концентрации растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{крист}} = K \cdot m, \text{ где}$$

$\Delta T_{\text{крист}}$ – изменение температуры кристаллизации;

K – криоскопическая постоянная (в справочных таблицах);

m – моляльная концентрация раствора, моль/кг;

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m, \text{ где}$$

$\Delta T_{\text{кип}}$ – изменение температуры кипения;

E – эбуллиоскопическая постоянная (в справочных таблицах);

m – моляльная концентрация раствора, моль/кг.

Растворы электролитов

Свойства растворов электролитов

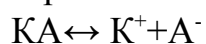
При изучении свойств растворов было замечено, что растворы солей, кислот и оснований не подчиняются законам Вант-Гоффа и Рауля. Они имеют большие, чем вычисленные по соответствующим формулам, осмотическое давление, понижение давления пара, понижение температур кристаллизации и повышение температур кипения. Эти вещества являются электролитами, то есть распадаются в растворах или расплавах на ионы, а потому проводят электрический ток. Чтобы распространить на электролиты расчетные формулы законов Рауля и Вант-Гоффа в них был введен поправочный коэффициент i , называемый *изотоническим коэффициентом* или *коэффициентом Вант-Гоффа*. Тогда для электролитов законы Вант-Гоффа и Рауля выглядят следующим образом: $\Delta T_{\text{крист}} = iK \cdot m$, $\Delta T_{\text{кип}} = iE \cdot m$, $p = i \cdot CRT$, коэффициент i – показывает во сколько раз осмотическое давление в растворе электролита или изменение температуры (давления растворителя над раствором) превышает аналогичную величину для раствора неэлектролита, или показывает меру отклонения растворов электролитов от закономерностей для растворов неэлектролитов. Например, если $i=2$, это означает, что частиц в растворе в 2 раза больше, чем следовало ожидать, если бы не было распада на ионы.

Теория электролитической диссоциации (ТЭД)

Рассмотренные отклонения и способность растворов электролитов проводить электрический ток объяснила предложенная шведским химиком Аррениусом *теория электрической диссоциации* (1887г.). Ее следует рассматривать как продолжение и развитие физической теории растворов.

Суть теории электрической диссоциации

1. Электролиты при растворении в воде или расплавлении распадаются (диссоциируют) на положительное и отрицательные ионы.
2. Под действием электрического тока положительные ионы движутся к катоду, называются катионами, отрицательные – к аноду, называются анионами.
3. Ионы в растворе гидратированы - окружены молекулами воды (это положение введено позже).
4. Диссоциация – процесс обратимый. Поскольку параллельно идет распад молекул на ионы (диссоциация) и процесс соединения ионов в молекулы (ассоциация), то в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости: \leftrightarrow



Механизм электролитической диссоциации.

1. Легче всего диссоциируют вещества с *ионной* связью. Здесь уже существуют «ионные пары», при растворении в H_2O диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов.

Первоначально диполи воды ориентируются вокруг ионов на поверхности кристалла. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения (ион – дипольное взаимодействие), в результате связь между ионами

ослабевают, происходит диссоциация на ионы, переход ионов в раствор. Образуются гидратированные ионы, то есть ионы химически связанные с молекулами воды.

2. *Связь ковалентная полярная.* Здесь вокруг каждой полярной молекулы вещества ориентируются диполи воды, которые притягиваются своими отрицательными полюсами к положительному полюсу молекул, а положительными полюсами к отрицательному полюсу. В результате такого диполь-дипольного взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) полностью смещаются к атому с большей электроотрицательностью, при этом полярная молекула превращается в ионную, а затем легко распадается на гидратированные ионы.

Диссоциация соединений с ионной связью протекает полностью, а диссоциация полярных молекул может быть полной или частичной (зависит от степени полярности связи молекул).

Основоположником именно такого взгляда на теорию электролитической диссоциации был известный русский химик И.А. Каблуков, он показал, что теорию электролитической диссоциации нельзя объяснить без химической теории растворов Менделеева. При растворении происходит химическое взаимодействие химического вещества с растворителем (H_2O), которое приводит к образованию гидратов, а затем диссоциации их на ионы. Гидратация ионов (в общем случае, сольватация) - основная причина диссоциации, она отчасти затрудняет их обратное соединение в молекулу. Идея о гидратации связала физическую и химическую теории растворов.

На процесс диссоциации влияет *природа* растворителя.

Гидратированные ионы могут включать постоянное и переменное число молекул H_2O .

Степень диссоциации

Электролитическая диссоциация – процесс обратимый, следовательно в растворах электролитов содержатся молекулы и ионы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации (α), которая представляет отношение числа распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу растворенных молекул (N):

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

α определяется опытным путем и выражается в долях единицы либо в %.

Если диссоциация отсутствует, то $\alpha=0$ (0%). Если вещество полностью распадается на ионы $\alpha=1$ (100%). Таким образом, по степени диссоциации все электролиты делят на:

сильные электролиты ($\alpha \geq 30$) – все растворимые соли, некоторые кислоты (соляная, азотная, серная), щелочи;

электролиты средней силы ($3 < \alpha < 30$) – гидроксид магния, фосфорная кислота, сернистая кислота;

слабые электролиты ($\alpha \leq 3$) – гидроксид аммония, уксусная кислота, угольная кислота, синильная кислота.

Степень диссоциации зависит от:

- *природы растворителя* - (связано с величиной диэлектрической проницаемости (ϵ)) (для воды, например, $\epsilon = 81$, бензола - $\epsilon = 2,3$). Так как сила электростатического взаимодействия между частицами: $f = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r^2}$ (закон Кулона), то притяжения ионов в воде в 81 раз слабее, чем в вакууме, в бензоле в 2,3 раза, поэтому хлороводород хорошо диссоциирует в воде и практически не диссоциирует в бензоле;
- *природы растворяемого вещества* - чем полярнее связь, тем быстрее и лучше диссоциируют вещества (HCl – диссоциирует в большей степени, чем CH₃COOH, а сахар, хорошо растворяясь в воде, вообще не диссоциирует на ионы);
- *температуры* - у сильных электролитов с повышением температуры степень диссоциации уменьшается, а у слабых проходит через максимум. В общем, если тепловой эффект реакции диссоциации положительный, то при нагревании α уменьшается, и наоборот. Для воды степень диссоциации увеличивается при нагревании (до 200⁰C), процесс ее диссоциации – эндотермический;
- *концентрации раствора* – изменение концентрации растворов (их разведение) неодинаково влияет на степень электролитической диссоциации слабых и сильных электролитов.

Сильные электролиты. Активность ионов

Электролиты, практически полностью диссоциирующие в водных растворах на ионы, называются *сильными*. В их растворах концентрация ионов велика и силы межйонного взаимодействия проявляются даже при малой концентрации электролита. В результате ионы стеснены в своем движении и все свойства электролитов, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало ожидать при их полной диссоциации на ионы, не взаимодействующие между собой. Поэтому для описания состояния ионов в растворе пользуются наряду с концентрацией, их *активностью*, то есть условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах. Активность a (моль/л) связана с молярной концентрацией соотношением $a = f \cdot C$

(f или γ - безразмерная величина – коэффициент активности). Коэффициент активности зависит от концентрации и состава раствора, заряда и природы ионов и др. В разбавленных растворах ($C < 0,5$ моль/л) природа иона слабо сказывается на значении его коэффициента активности и приближенно можно считать, что в разбавленных растворах коэффициент активности иона в данном растворителе зависит только от заряда ионов и ионной силы раствора $I(\mu)$, которая равна полусумме произведений концентраций (C) каждого иона на квадрат его заряда(z):

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

В таблицах приводятся значения коэффициентов активности в разбавленных растворах в зависимости от их заряда и ионной силы раствора. Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле $\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I}$.

Пример. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л $MgSO_4$ и 0,01 моль/л $MgCl_2$.

Решение.

$$I (\mu) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot (C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2) = 0,5 \cdot (0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07$$

Коэффициент активности Mg^{2+} (и равный ему коэффициент активности SO_4^{2-}) найдем по формуле $\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I} = -0,5 \cdot 4 \sqrt{0,07} = -0,53$, откуда $f = 0,30$.

Аналогично находим коэффициент активности Cl^- :

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I} = -0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,07} = -0,13, \quad f = 0,74.$$

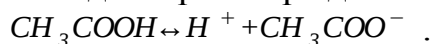
$$a_{Mg^{2+}} = 0,02 \cdot 0,3 = 0,006$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,3 = 0,003$$

$$a_{Cl^-} = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148$$

Диссоциация слабых электролитов

Слабые электролиты в процессе диссоциации подчиняются закону действующих масс. Пусть в водном растворе диссоциирует уксусная кислота:



Константа равновесия в этом случае постоянная величина и равна

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

Она характеризует способность электролита диссоциировать на ионы.

Пусть C – общая концентрация уксусной кислоты, α – степень диссоциации, тогда $[CH_3COO^-] = [H^+] = C \cdot \alpha$,

$$[CH_3COOH] = C \cdot (1 - \alpha)$$

$$K_{дисс} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad - \text{эта формула является математическим выражением}$$

закона разведения (разбавления) Оствальда. Для слабых электролитов при небольшом разведении степень диссоциации мала $\Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$, тогда

$$\alpha^2 \cdot C = K_{дисс}$$

$$\alpha = \sqrt{K_{дисс} / C}$$

Разбавление – такой объем раствора (в литрах), в котором находится 1 моль электролита, то есть $V = 1/C$, где C – концентрация раствора в моль/л. Таким образом, согласно закону разведения Оствальда, изменение концентрации слабого электролита вызывает изменение степени его диссоциации, но такое, что величина константы равновесия остается постоянной или:

$$\alpha \approx \sqrt{K_{дисс} \cdot \sqrt{V}}.$$

Формулировка: Степень диссоциации слабого электролита прямо пропорциональна корню квадратному из разбавления раствора.

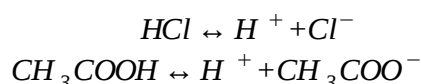
То есть для слабых электролитов с разбавлением α растет. Если, например, разбавление увеличить в 4 раза, α возрастет в 2 раза.

В растворах сильных электролитов происходит полная диссоциация на ионы (в растворе слабого электролита процесс обратим, не все молекулы диссоциируют на ионы, поэтому можно применить закон действующих масс (ЗДМ), в растворах сильных электролитов его применить нельзя). Их поведение не подчиняется ЗДМ, хотя они также меняют α при разведении. Но закону действующих масс и закону разбавления Оствальда не подчиняются.

$K_{\text{дисс}}$ – константа диссоциации характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем больше ее значение, тем большее количество ионов находится в растворе. Эта константа не зависит от концентрации электролита, а потому является более общей характеристикой электролита, чем α . Она зависит от природы растворителя (разные диэлектрические постоянные); природы электролита; температуры.

Кислоты, основания и соли в свете ТЭД

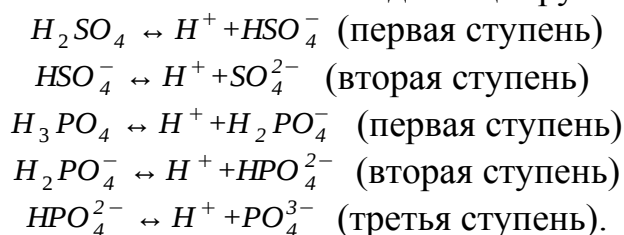
С точки зрения ТЭД кислоты – электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве катионов только ионы водорода, например,



Таким образом, кислоты диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотных остатков (механизм диссоциации смотри в предыдущих лекциях).

Основность кислоты – число ионов водорода, которые образуются при диссоциации ее молекул (HCl – одноосновная, H₂S – двухосновная, H₃PO₄ – трехосновная).

Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



Диссоциация протекает в большей степени по первой ступени, менее – по второй, еще меньше – по третьей. Это связано с тем, что второй протон водорода должен отщепляться от заряженной частицы и преодолеть при этом силы электростатического притяжения. Для многоосновной кислоты, таким образом, можно определить константы диссоциации ($K_{\text{дисс.}}$) по каждой ступени:

Например,

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,6 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 5,9 \cdot 10^{-7},$$

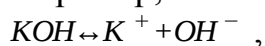
$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3,5 \cdot 10^{-12} .$$

$K_1 > K_2 > K_3$. Эти величины приведены в справочной таблице.

Таким образом, если рассматривать диссоциацию по первой ступени, то фосфорная кислота – средняя, по второй – слабая, по третьей – очень слабая.

Основания – электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы.

Например,



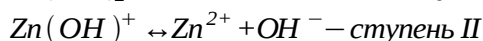
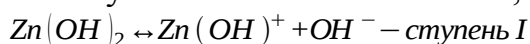
Кислотность основания – определяется числом гидроксогрупп в его молекуле.

NH_4OH – однокислотное

$Ca(OH)_2$ – двухкислотное

$Fe(OH)_3$ – трехкислотное

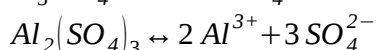
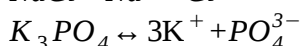
Двух- и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, причем по первой ступени в большей степени, нежели по 2 и 3:



$$K_1 = \frac{[Zn(OH)^+] \cdot [OH^-]}{[Zn(OH)_2]}$$

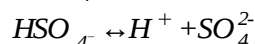
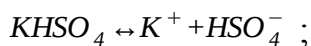
$$K_2 = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]}{[Zn(OH)^+]}$$

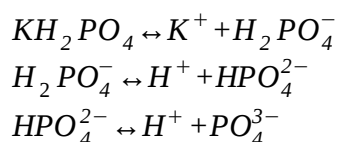
Соли – электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов (а также катионы, заменяющие катионы металлов, например, ион аммония NH_4^+) и анионы кислотных остатков.



В зависимости от состава различают средние, кислые, основные, двойные, смешанные и комплексные соли. Остановимся подробнее на диссоциации этих солей.

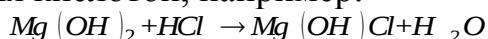
Средняя соль получается при полной нейтрализации кислоты щелочью (например, $NaCl$, K_3PO_4). Если основания взято меньше, чем требуется по уравнению, то образуются *кислые* соли (они существуют только для *многоосновных* кислот), в состав которых входят *ионы водорода*, (например, $NaHSO_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 и др.). Кислые соли диссоциируют следующим образом:





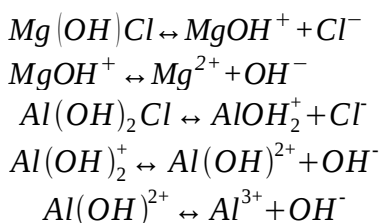
Кислые соли диссоциируют ступенчато: вначале отщепляются ионы металлов, а затем происходит отщепление ионов водорода.

Основные соли – соли, которые кроме ионов металла и кислотного остатка содержат гидроксогруппы. Образуются при неполной нейтрализации многокислотного основания кислотой, например:



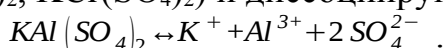
Основные соли образованы только двух- и многокислотными основаниями. К основным можно отнести следующие соли: $Al(OH)_2NO_3$, $Al(OH)Cl_2$, $Al(OH)_2Cl$, $AlOH(NO_3)_2$.

Примеры диссоциации:



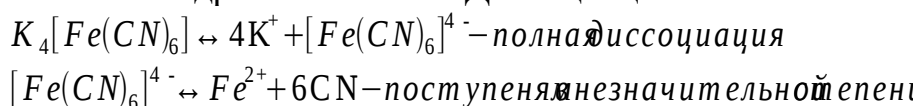
Эти соли диссоциируют ступенчато: вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксогруппы, причем по второй и третьей ступеням диссоциируют незначительно.

Двойные соли состоят из катионов двух различных металлов и кислотного остатка (например, $KAl(SO_4)_2$, $KCr(SO_4)_2$) и диссоциируют сразу в одну ступень:



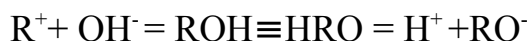
Смешанные соли состоят из одного катиона и анионов двух разных кислотных остатков (например, $CaOCl_2$), также диссоциируют нацело сразу в одну ступень.

Комплексные соли – в их состав входят сложные (комплексные) ионы, которые заключают в квадратные скобки. Диссоциация:



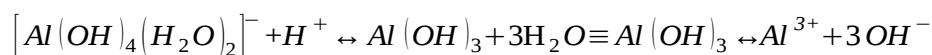
Амфотерные гидроксиды

Существуют электролиты, которые при диссоциации образуют как ионы водорода, так и гидроксид-ионы. Это амфотерные электролиты. К ним относятся и вода. К типично амфотерным соединениям относят $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и другие. В их водных растворах существует следующее равновесие:



В кислых растворах связываются ионы OH^- , следовательно, равновесие смещается вправо, в щелочных – влево.

Пример: $Al(OH)_3$ в водном растворе, существуют следующие равновесия:



Таким образом, аналогично в избытке кислоты ионы Al^{3+} существуют в этом виде, точнее в виде гидратированных ионов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, а в избытке щелочи в виде анионов (гидроксокомплексы) $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$.

Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода – это слабый электролит и амфотерный электролит (амфолит). У нее в равной степени выражены кислотные и основные свойства. Являясь слабым электролитом, она в малой степени диссоциирует на ионы:



Используем ЗДМ:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

K – константа диссоциации воды. Эту величину можно вычислить, например, используя значения электрической проводимости: при $25^\circ C$ $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$

Вследствие очень малой диссоциации воды можно считать концентрацию воды - $[H_2O]$ постоянной, тогда:

$$K \cdot [H_2O] = K_w \text{ (или } K_{H_2O}) -$$

это постоянная величина, называется *ионным произведением воды*.

1 моль воды – $M(H_2O) = 18$ г/моль, следовательно:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ г/л } H_2O}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль в } 1 \text{ л}$$

Отсюда $[H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

K_{H_2O} зависит от температуры (эта зависимость – увеличение K_{H_2O} с увеличением $t^\circ C$). При данной температуре это величина постоянная.

Зависимость ионного произведения воды от температуры

$t^\circ C$	0	25	60
K_w	$0,115 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$9,5 \cdot 10^{-14}$

В любом водном растворе $[H^+]$ и $[OH^-]$ не равны 0, он содержит ионы H^+ и OH^- , хотя бы в незначительном количестве.

Для чистой воды $[H^+] = [OH^-]$ (из 1 моля H_2O образуется 1 моль H^+ и 1 моль OH^-).

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Добавим к воде кислоты: $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л; $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л, но $[H^+] \cdot [OH^-] = \text{const}$. Следовательно, степень кислотности или щелочности можно выразить с помощью концентрации ионов H^+ или OH^- . Обычно пользуются концентрацией H^+ , тогда:

для нейтрального раствора $[H^+] = 10^{-7}$;

для кислого раствора $[H^+] > 10^{-7}$;

для щелочного раствора $[H^+] < 10^{-7}$.

Для того чтобы не оперировать такими малыми величинами (неудобно) используют *водородный показатель* рН. Датский химик Серенсен в 1909 г. ввел это понятие, водородный показатель, «р» от датского “potenz” математическая степень.

рН – это десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

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

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

$[H^+]$ - это молярная концентрация, измеряется в моль/л.

Тогда:

для *щелочной* среды $pH > 7$: например, $[H^+] = 10^{-10}$; 10^{-12} ; рН 10, рН 12 соответственно; $[OH^-] = 10^{-4}$, 10^{-2} ;

кислая среда $pH < 7$: например, $[H^+] = 10^{-6}$, 10^{-5} ; рН 6 и рН 5;

$[OH^-] = 10^{-8} - 10^{-9}$;

нейтральная среда рН 7: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

Качественно кислотность или щелочность среды определяют с помощью индикаторов, изменяющих свою окраску в зависимости от рН среды, в которой они растворены (это колориметрический метод). Например, *лакмус* – красная окраска (рН 5); синяя окраска при рН 8. А в интервале 5-8 окраска его медленно меняется от красной к синей. Этот промежуток называется областью перехода или интервалом индикатора. *Фенолфталеин* – окраска от бесцветной до красно-фиолетовой в интервале рН 8,2 – 10,0. *Метиловый оранжевый* от красной до желтой в интервале рН 3,1 – 4,4. Таким образом, фенолфталеин меняет окраску только в щелочной среде, а метиловый оранжевый – в кислой среде и не может быть использован тот и другой для определения нейтральной среды. Лакмус может быть использован для определения в любой среде (так как меняет окраску и в щелочной и в кислой среде).

Существуют и специальные *индикаторные бумаги* – полоски специальной бумаги, содержащие ряд индикаторных красок. Есть универсальный индикатор. Если полоску такой бумаги смочить исследуемым раствором, то она приобретает характерную окраску, которую сравнивают с эталонами цветов рН.

В условиях производства очень часто рН определяют с помощью приборов рН-метров, которые позволяют сразу определить значение рН среды.

Некоторые общеизвестные растворы имеют строго определенное значение рН:

желудочный сок рН 1,7;

торфяная вода рН 4;

дождевая вода рН 6;

водопроводная вода рН 7,5;

кровь рН 7,4;

слюна рН 6,9;

слезы рН 7,0.

Некоторые овощи и фрукты (соки):

морковь картофель – 6,67;

розовый картофель – 5,92;

щавель – 3,74;

яблоки (антоновка) – 2,50.

Ионные уравнения реакций. Направление протекания реакций

Поскольку в растворах электролитов существуют ионы, то для отражения сущности реакции в них используют часто так называемые ионные или ионно-молекулярные уравнения.

Написанием ионных уравнений подчеркивается тот факт, что согласно теории диссоциации в растворах происходят реакции не между молекулами, а между их ионами. Так как при взаимодействии ионов энергия активации очень мала, то такие реакции протекают с очень большими скоростями.

Ионные уравнения реакций имеют более общий характер, проще молекулярных.

При составлении ионных уравнений следует вещества:

1. малодиссоциированные (CH_3COOH , H_2O);
2. малорастворимые (BaSO_4 , AgCl);
3. газообразные (H_2S , CO_2)

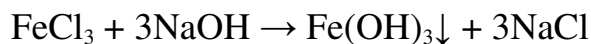
изображать в виде молекул.

Сильные растворимые электролиты (как полностью диссоциированные) пишут в виде ионов.

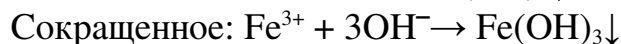
Сумма зарядов правой и левой частей должны быть равны.

Рассмотрим пример.

1. Молекулярное уравнение



2. Ионное (или молекулярно-ионное)



в сокращенном уравнении видна суть реакции – реакция сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и OH^- и в результате образуется $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (осадок). При этом не имеет значения, в состав каких электролитов входили эти ионы до их взаимодействия.

С помощью таких уравнений изображают любые реакции, протекающие в растворе между электролитами. С участием ионов могут протекать как обменные так и окислительно-восстановительные реакции.

Если степень окисления (заряды ионов) в результате таких реакций не меняются, то они называются ионообменными или реакциями ионного обмена.

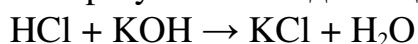
Все ионообменные реакции в водных растворах могут быть *обратимыми* и *необратимыми*.

Правила практической обратимости и необратимости реакций в водных растворах. Условие практической необратимости - это правило Бертолле.

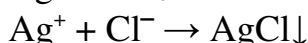
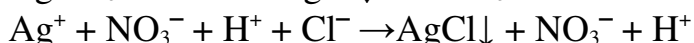
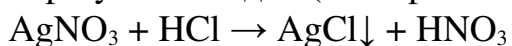
1. Реакция необратима, если в прямой или обратной реакции участвует неэлектролит (или слабый электролит), плохо растворимое соединение, газ, комплексное соединение.
2. Реакция обратима, если в обеих частях уравнения есть только сильные электролиты.
3. Если условия необратимости (слабый электролит, газ и т. п.) есть в обеих частях уравнения, то реакция обратима.

Различные случаи реакций:

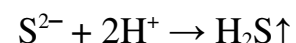
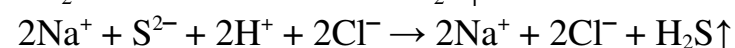
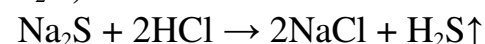
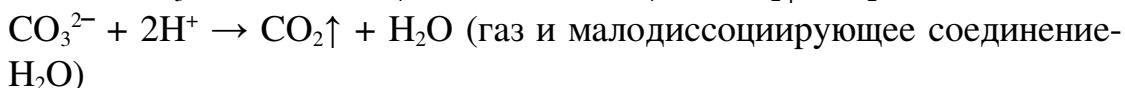
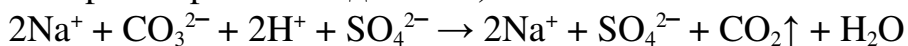
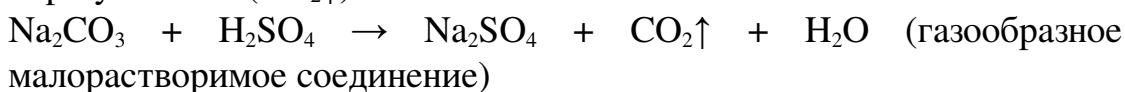
1. образуется малодиссоциирующее соединение (вода):



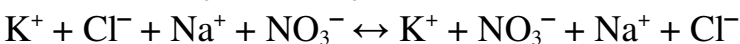
2. образуется осадок (малорастворимое соединение) (AgCl):



3. образуется газ (CO₂↑):

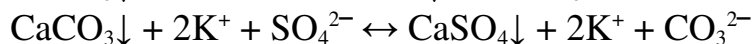
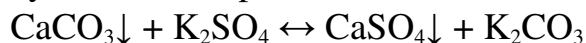


4. В реакции участвуют только сильные электролиты:

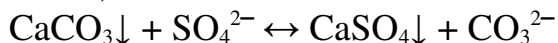


Нельзя написать сокращенное уравнение (все рассуждения относим к разбавленным растворам, а иначе надо рассматривать растворимость соединений).

5. условия необратимости есть в левой и правой части (осадки):



Равновесие смещается в сторону того вещества, которое менее растворимо (это CaCO₃), то есть влево:



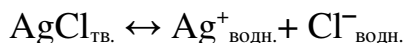
другой аналогичный пример:





Произведение растворимости (условия образования и растворения осадка)

Абсолютно нерастворимых веществ не существует. Хотя бы ничтожная часть малорастворимого вещества все же переходит в раствор. Растворение твердого вещества в воде прекращается, когда образуется насыщенный раствор, то есть устанавливается равновесие между твердым веществом и частицами этого же вещества, находящимися в растворе. Например, в насыщенном растворе AgCl устанавливается равновесие



То есть в этой гетерогенной системе, состоящей из осадка и раствора (насыщенного относительно него) непрерывно протекают два процесса с одинаковой скоростью – переход ионов в раствор и их осаждение на поверхности кристаллов.

Запишем выражение для $K_{\text{равн.}}$:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Но поскольку скорости двух противоположных процессов – растворения и кристаллизации – пропорциональны площади поверхности твердого вещества (S):

$$v_1 = k_1 \cdot S \text{ – скорость перехода ионов в раствор;}$$

$$v_2 = k_2 \cdot S [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \text{ – скорость образования осадка.}$$

При достижении равновесия, когда скорости равны, площади поверхности твердого вещества взаимно сокращаются, поэтому концентрация твердого вещества не записывается в выражении для константы равновесия и тогда:

$$K = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

$$\text{(или } v_1 = v_2 \text{)}$$

$$k_1 S = k_2 S [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = k_1/k_2 = \text{ПР}_{\text{AgCl}}.$$

Таким образом, *произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита есть величина постоянная при данной температуре.* Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться и называется *произведением растворимости.* Обозначается специальным символом ПР.

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Зная величины ПР можно решать вопросы связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно в аналитической химии. ПР обычно приводят в безразмерном виде, но надо помнить, что ПР определяется по концентрациям ионов, выраженными в моль/л.

Пример: $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ (моль²/л²);

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 5,0 \cdot 10^{-10}$$

Произведение растворимости можно определить по результатам измерения растворимости соединения и наоборот.

Следует помнить, что ПР отличается от произведения концентрации ионов, так как они могут существовать (эти ионные концентрации) и в насыщенном растворе, а ПР – это произведение равновесных концентраций ионов в насыщенном растворе.

Следует учитывать в общем случае при написании ПР стехиометрические коэффициенты. Например:



Чем больше ПР, тем больше растворимость.

При $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – раствор ненасыщен.

При $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – раствор насыщен.

При $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – раствор пересыщен.

Поскольку ПР есть величина постоянная, а $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}$, то независимо от изменений концентраций отдельных ионов их произведение должно оставаться постоянным, то есть, если увеличиваем концентрацию $[\text{Ag}^+]$ в растворе, то должна уменьшаться концентрация $[\text{Cl}^-]$, а их произведение должно оставаться постоянным. В этом физический смысл выражения.

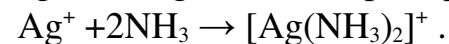
Например, для $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Пусть $[\text{Ag}^+]$ в 10 раз уменьшили в растворе AgCl , тогда $[\text{Cl}^-]$ в 10 раз увеличится, но ПР остается тем же. Можно сказать, что в избытке $[\text{Cl}^-]$ произойдет полное осаждение AgCl . Но полного удаления ионов $[\text{Ag}^+]$ из раствора добиться невозможно, так как ПР не может быть равным нулю. В таком случае осаждение считается практически полным.

Из понятия ПР вытекают условия образования и растворения осадков.

1. *Условие образования осадка.* Малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций ионов станет больше величины ПР электролита, то есть в случае AgCl , когда $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$. Это будет достигнуто прибавлением избытка электролита, содержащего Ag^+ или Cl^- - ионы. Такой прием используется в аналитической химии для возможно более полного осаждения.

2. Растворение осадка будет происходить, когда произведение концентраций ионов станет меньше величины ПР электролита, то есть в случае AgCl $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$. Этого можно достигнуть разными способами. В случае AgCl связать один из ионов, посылаемых осадком в раствор:

$\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$; например связать ион серебра в комплекс:



Другой пример:



Добавим кислоты: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

Из-за постоянства значений ПР_{AgCl} или $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ непрерывное связывание ионов Ag^+ или CO_3^{2-} ведет за собой переход новых количеств ионов в раствор (растворение осадка). Таким образом, растворение малорастворимого осадка

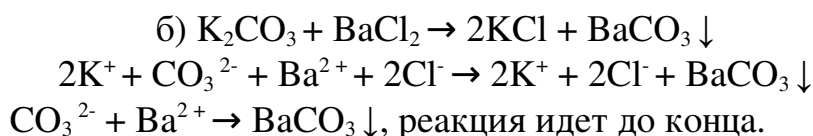
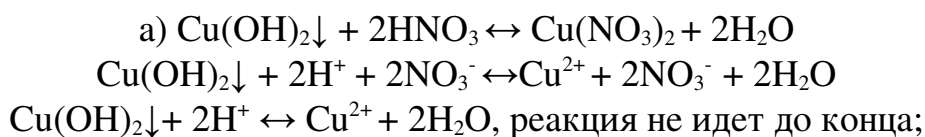
происходит в том случае, когда связывается один из ионов посылаемых осадком в раствор. Это достигается образованием с ионом:

1. малодиссоциирующего соединения;
2. комплексного иона;
3. менее растворимого соединения;
4. изменением заряда иона в окислительно-восстановительной реакции.

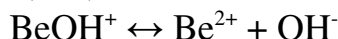
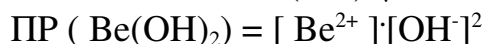
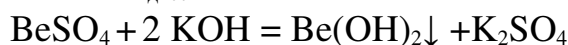
Примеры задач.

1. Составить уравнение реакции ионного обмена:

а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; б) K_2CO_3 и BaCl_2 . Когда реакция не идет до конца?



2. Составить уравнение взаимодействия между BeSO_4 и KOH (в недостатке) и написать выражение для ПР и $K_{\text{дисс}}$.



$$K_{\text{дисс.1}} = \frac{[\text{Be}(\text{OH})^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Be}(\text{OH})_2]}$$

$$K_{\text{дисс.2}} = \frac{[\text{Be}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Be}(\text{OH})^+]}$$

3. Определить pH раствора HNO_3 ($\omega = 0,05\%$), если $\rho = 1\text{г/мл}$ и $\alpha = 1$.

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

Пусть m (раствор) = 100г ($V = 0,1\text{л}$) ($\rho = 1\text{г/мл}$),

значит по формуле: $m_{\text{р.в-ва}} = 0,05\text{г}$

$$n = \frac{0,05}{63} = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$C = \frac{7,94 \cdot 10^{-4}}{10^{-1}} = 7,94 \cdot 10^{-3}$, следовательно, и концентрация ионов водорода

тоже $7,94 \cdot 10^{-3}$, а $\text{pH} = 2,1$.

4. Вычислить pH 0,01н раствора CH_3COOH , если $\alpha = 0,042$. Найти $K_{\text{дисс}}$.

$$K = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = C\alpha^2 = 0,01 \cdot 0,042^2 = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = C\alpha = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4}, \text{ тогда pH } 3,38.$$

5. Раствор содержит 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при $-0,279^\circ\text{C}$. Температура кристаллизации чистой воды равна 0°C . Криоскопическая постоянная равна 1,86. Вычислите молярную массу глицерина.

$$\text{Понижение температуры кристаллизации } \Delta T = 0 - (-0,273) = 0,273^\circ.$$

$$\Delta T = K \cdot m, m - \text{моляльность};$$

$$K = \frac{m_{(B-Ba)}}{M \cdot m_{p-ль} (кг)}$$

$$0,279 = 1,86 \frac{11,04}{M \cdot 0,8} \quad M = \frac{11,04 \cdot 1,86}{0,8 \cdot 0,279} = 92 \text{ г/моль}.$$

6. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г КОН, требуется 50 см³ раствора кислоты. Вычислите молярную концентрацию эквивалента кислоты.

$$n_{\text{эКВ}}(1) = n_{\text{эКВ}}(2)$$

$$C_{\text{эКВ}} = n/V; C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad 1 \text{ л} \cdot \frac{1,4}{56} = 0,05 \cdot C_2$$

$$C_2 = \frac{1,4 \cdot 1,0}{5,6 \cdot 0,05} = 0,5 \text{ моль/л}.$$

7. Какой объем 0,3 н раствора кислоты потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 см³?

$$C_n (\text{кислота}) \cdot V (\text{кислота}) = C_n (\text{основание}) \cdot V (\text{основание})$$

$$n_{\text{эКВ}} (\text{кислота}) = n_{\text{эКВ}} (\text{основание})$$

$$n_{\text{эКВ}} (\text{основание}) = m(\text{основание})/M(\text{основание})$$

$$n_{\text{эКВ}} (\text{NaOH}) = 0,32 \text{ г} / 40 \text{ г/моль} = 0,008 \text{ моль} = 8 \text{ ммоль}$$

$$0,3 \cdot V (\text{кислота}) = 8$$

$$V (\text{кислота}) = 8 / 0,3 = 26,7 \text{ мл}.$$

Гидролиз солей. Буферные растворы.

В воде pH 7. Кислоты (водные растворы) имеют pH < 7, щелочи и основания - pH > 7. Растворы солей могут иметь кислую или щелочную реакцию, а также нейтральную, но не содержат в своем составе ни H⁺ ни OH⁻. Отсюда следует, что соли могут взаимодействовать с водой и образовывать протоны и гидроксогруппы. Говорят, что соли подвергаются гидролизу.

Гидролиз – взаимодействие составных частей соли с составными частями воды, в результате, которого меняется pH среды.

Причиной гидролиза является электролитическая диссоциация соответствующих солей и воды. Вода незначительно диссоциирует на ионы H⁺ и OH⁻, но в процессе гидролиза один или оба из этих ионов могут “связываться”

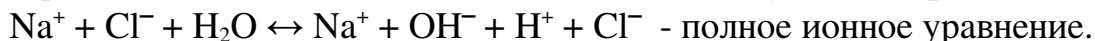
ионами подвергающейся гидролизу соли в малодиссоциированные, летучие или труднорастворимые вещества.

Рассмотрим основные 4 типа гидролиза.

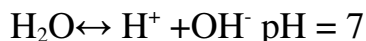
- Соль образована анионом сильной кислоты и катионом сильного основания. (NaCl, CaCl₂, K₂SO₄)



Можно представить взаимодействие соли с водой следующим образом:



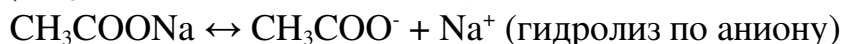
Таким образом весь процесс сводится к диссоциации воды:



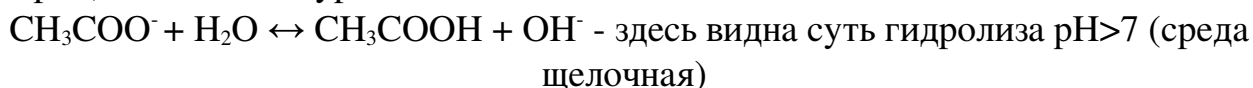
Вывод: соль образованная сильной кислотой и сильным основанием гидролизу не подвергается.

- Соль образованная анионом слабой кислоты и катионом сильного основания (CH₃COONa, NaCN, KClO₃, Na₂CO₃, Na₂S, K₂SiO₃).

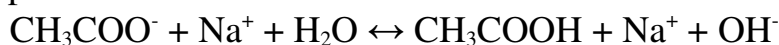
а) CH₃COONa (CH₃COOH – слабая кислота, NaOH – сильное основание)



Сокращенное ионное уравнение:



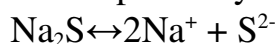
Полное ионное уравнение:



Молекулярное уравнение:



б) Na₂S (NaOH – сильное основание, H₂S – слабая двухосновная кислота) - гидролиз в большей степени идет по первой ступени.

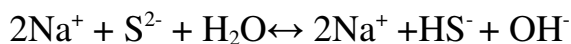


I ступень:

сокращенное ионное уравнение:



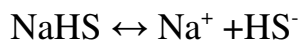
полное ионное уравнение:



молекулярное уравнение:



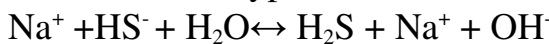
II ступень:



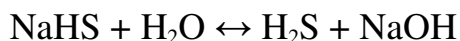
сокращенное ионное уравнение:



полное ионное уравнение:



молекулярное уравнение:

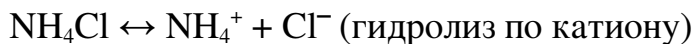


Усилить гидролиз можно, если разбавить или нагреть раствор.

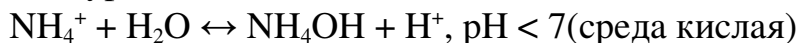
Вывод: соль образованная слабой кислотой и сильным основанием подвергается гидролизу. Продуктами гидролиза является либо сама слабая кислота, либо кислая соль. Реакция среды щелочная, pH > 7.

- Соль образована слабым основанием и сильной кислотой ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , CuBr_2 , NH_4Cl).

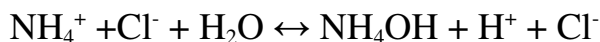
а) NH_4Cl (NH_4OH – слабое основание, HCl – сильная кислота)



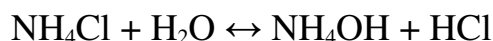
сокращенное ионное уравнение:



полное ионное уравнение:



молекулярное уравнение:



б) FeCl_2 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ – слабое основание, HCl – сильная кислота)

Гидролиз в большей степени идет по первой ступени.



I – ступень:

сокращенное ионное уравнение:



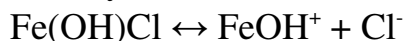
полное ионное уравнение:



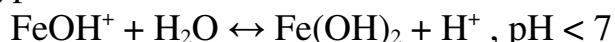
молекулярное уравнение:



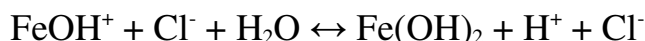
II – ступень :



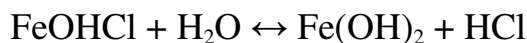
сокращенное ионное уравнение:



полное ионное уравнение:



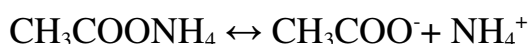
молекулярное уравнение:



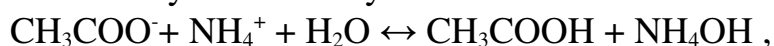
Вывод: соль образованная слабым основанием и сильной кислотой подвергается гидролизу. В результате образуется, либо слабое основание, либо основная соль. Реакция среды кислая pH < 7.

- Соли слабого основания и слабой кислоты ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$)

а) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (CH_3COOH – слабая кислота, $K_{\text{дисс.}} = 2 \cdot 10^{-5}$; NH_4OH – слабое основание, $K_{\text{дисс.}} = 2 \cdot 10^{-5}$).



Гидролиз идет и по катиону и по аниону.



Если соль - NH_4CN , то $K_{\text{дисс NH}_4\text{OH}} \neq K_{\text{диссHCN}}$

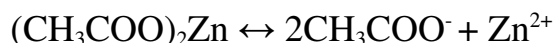
$K_{\text{диссHCN}} = 5 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{дисс.NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}$,

$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ – среда слабощелочная

б) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ (CH_3COOH – слабая кислота; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – слабое основание)

I ступень:

сокращенное ионное уравнение



полное ионное уравнение:

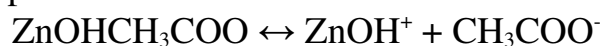


молекулярное уравнение:

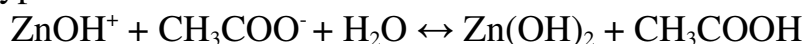


II стадия:

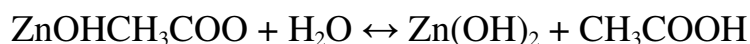
сокращенное ионное уравнение:



полное ионное уравнение:



молекулярное уравнение:

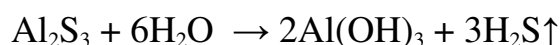


В целом реакция среды зависит от относительной силы кислоты и основания. То есть, водные растворы таких солей могут иметь кислую, щелочную или нейтральную реакцию в зависимости от величины $K_{\text{дисс}}$ кислоты и основания.

Вывод: соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты подвергается гидролизу. В результате образуется либо слабая кислота и слабое основание, либо основные или кислые соли. Среда может быть нейтральной, слабощелочной или слабокислой.

Необратимый (полный) гидролиз

Если соль образована слабой, нерастворимой или летучей кислотой и слабым нерастворимым основанием, то гидролиз идет до конца (Al_2S_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$):



Количественно процесс гидролиза солей можно охарактеризовать *степенью гидролиза* ($h_{\text{гидр}}$), показывает отношение числа гидролизированных молекул к общему числу растворенных молекул (выражается в долях или %):

$$h = \frac{\text{число молекул подвергшихся гидролизу}}{\text{общее число молекул}}$$

Степень гидролиза зависит:

- от химической природы образующейся кислоты или основания, то есть, чем слабее кислота или основание, тем сильнее пойдет гидролиз.
- от степени разбавления раствора (так как гидролиз – процесс равновесный, то он и будет зависеть от всех факторов, которые влияют на равновесные

реакции и к нему применим принцип Ле-Шателье). То есть, чем меньше концентрация исходного раствора, тем сильнее гидролиз.

- от нагревания раствора. Так как степень диссоциации воды растет с увеличением температуры. Повышение температуры способствует образованию малодиссоциирующих кислот и оснований, следовательно, и усилению гидролиза. Таким образом, чтобы усилить гидролиз надо разбавить раствор соли и нагреть его.

В общем виде уравнение гидролиза:

Соль + H₂O ↔ кислота + основание – Q - эндотермический процесс

$$K_p = \frac{[\text{кислота}] \cdot [\text{основание}]}{[\text{соль}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_r$ – константа гидролиза

$$K_2 = \frac{[\text{кислота}] \cdot [\text{основание}]}{[\text{соль}]}$$

K_r – характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу. Чем больше K_r , тем сильнее идет гидролиз данной соли (при одинаковой температуре и концентрации соли). Используя соответствующие формулы можно вывести для различных случаев следующие соотношения:

соль образована слабой кислотой и сильным основанием:

$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}}$$

Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз.

Соль образована слабым основанием и сильной кислотой:

$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}}$$

Чем слабее основание, тем сильнее гидролиз.

Соль образована слабым основанием и слабой кислотой:

$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}$$

Если гидролиз по двум ступеням то:

$$K_{r1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{2\text{-ты}}} \quad K_{r2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{1\text{кисл.}}}$$

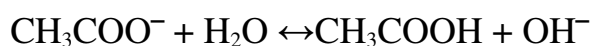
Так как $K_1 > K_2$, то $K_{r1} > K_{r2}$, то есть по первой ступени гидролиз идет в большей степени.

K_r зависит от температуры (эндотермическая реакция) и $K_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличивается с увеличением t°C), природы реагента ($K_{\text{кисл.}}$, $K_{\text{осн.}}$), не зависит от концентрации.

Связь K_r и h

Например, соль образована слабой кислотой и сильным основанием:

$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} \quad (\text{гидролиз } \text{CH}_3\text{COONa})$$



$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Аналогично закону разведения Оствальда:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = C \cdot h$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - C \cdot h$$

$$\text{Тогда } K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{C^2 h^2}{C(1-h)}$$

Так как для многих солей $h \leq 0,01$, следовательно, $1 - h \approx 1$, значит:

$$K_p = C h^2 = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{кисл.}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot C}}$$

Именно из этого уравнения следует зависимость h от :

1. природы кислоты (основания) ($K_{\text{кисл.}}$, $K_{\text{осн.}}$);
2. концентрации (C) – степени разбавления;
3. $t^\circ\text{C}$ ($K_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличивается с $t^\circ\text{C}$)

Гидролиз в широком смысле – это реакция обменного разложения между различными веществами и водой.

Это и гидролиз органических соединений – сложных эфиров, жиров, углеводов, белков, и гидролиз неорганических соединений – солей, карбидов, галогенов, галогенидов металлов и др.

Применение гидролиза

1. В больших масштабах осуществляется гидролиз древесины. Растущая большими темпами гидролизная промышленность вырабатывает из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, соломы, кукурузной кочерыжки) ряд ценных продуктов: этиловый спирт, белковые дрожжи, глюкозу, твердый CO_2 , фурфурол, скипидар, метиловый спирт, лигнин и т.д.

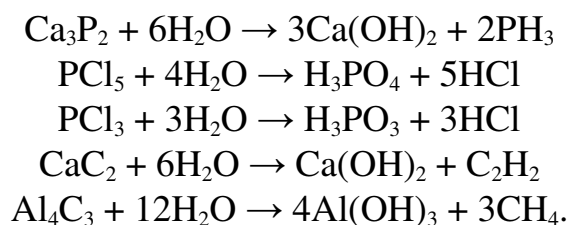
2. В результате гидролиза минералов – алюмосиликатов – происходит разрушение горных пород.

3. Гидролиз солей (Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) применяют для очистки воды и уменьшения ее жесткости.

4. На процессе гидролиза основаны важные химические производства: получение бумаги (гидролиз древесины), осахаривание крахмала, получение мыла и др.

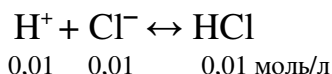
5. В живых организмах: гидролиз полисахаридов, белков и др. органических соединений.

Сольволиз – более общее понятие. Здесь в качестве растворителя может быть не вода, а другое вещество, то есть это реакции обменного разложения между растворенным веществом и растворителем.



Буферные растворы

Растворим в 1 л чистой воды 0,01 моль HCl. Изначально рН 7. Добавление кислоты приведет к тому, что :



$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-2} = 2$$

- рН изменился с 7 до 2.

Если к 1 л добавить 0,01 моль NaOH, рН возрастет с 7 до 12. Подобные же резкие изменения рН происходят при замене чистой воды растворами KCl, KNO₃, CaCl₂ и др. солей.

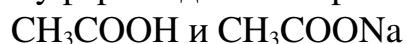
Совершенно иначе будет изменяться рН при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи к смеси слабой кислоты и ее соли.

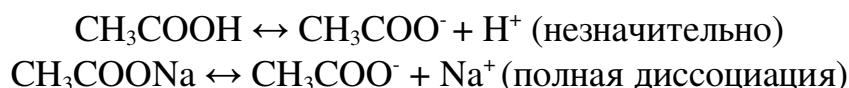
- Действительно, если к 1 л смеси, содержащей CH₃COOH и CH₃COONa в концентрациях равных 0,1М прибавить 0,01 моль HCl, то уже нельзя вызвать столь сильного изменения концентрации H⁺ в растворе, так как эти ионы уже не останутся свободными, а свяжутся с CH₃COO⁻ в неионизированные молекулы CH₃COOH. И здесь рН изменится, но мало, то есть понизится с 4,76 до 4,67 (на 0,09). (сравните с чистой водой ΔрН = 5).
- Для щелочи OH⁻ (к этому же раствору) они свяжутся H⁺ ионами уксусной кислоты и концентрация ионов H⁺ значительно не изменится, так как соотношение концентраций кислоты и ее соли изменится мало, следовательно, и рН изменится мало, с 4,76 до 4,84 (повысится на 0,08 единиц).
- Разбавим в 100 раз. С разбавлением изменяется концентрация кислоты и во столько же раз концентрация соли, а их соотношение остается тем же, значит рН практически не меняется.

Итак, присутствие в растворе слабой кислоты с ее солью как бы регулирует концентрацию ионов H⁺ в нем, уменьшая влияние всевозможных факторов, изменяющих рН раствора. Подобные смеси названы *регуляторами* или *буферными смесями*.

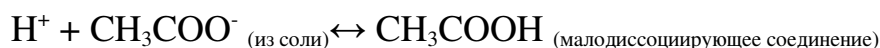
То есть *буферные растворы* – растворы рН, которых *меняется незначительно при добавлении небольших количеств минеральных кислот, щелочей или разбавлении*.

Буферное действие рассмотрим на примере системы:

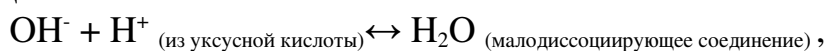




1) Добавление H^+



2) Добавление OH^-



а соотношение CH_3COOH и CH_3COONa остается неизменным.

3) Разбавление H_2O , тоже рН остается постоянным.

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

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}} - \text{все из соли в основном};$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к-ты}} - \text{все из кислоты (малодиссоциирующее)};$$

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

$$[\text{H}^+] = K \cdot \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}},$$

то есть, соотношение остается постоянным, следовательно постоянно и рН.

Примеры буферных растворов:

1 тип. Слабая кислота и ее соль: CH_3COOH и CH_3COONa – ацетатный буфер.

2 тип. Слабое основание и его соль: NH_4Cl и NH_4OH – аммиачный буфер.

3 тип. Растворы кислых солей или их смеси с другими кислыми или средними солями.

NaH_2PO_4 (роль слабой кислоты) и Na_2HPO_4 – фосфатный буфер;

NaHCO_3 (роль слабой кислоты) и Na_2CO_3 – карбонатный буфер.

Способность буферных смесей поддерживать практически постоянный рН не безгранична, предел ее зависит от концентрации компонентов буферной смеси.

Всякая буферная смесь практически сохраняет постоянство рН лишь до прибавления некоторого определенного количества кислоты или щелочи, то есть обладает определенной буферной емкостью.

Буферная емкость – число эквивалентов кислоты или щелочи (моль/л), которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сместить его рН на единицу:

$$B = \frac{N}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0}$$

$$B = \frac{C_{\text{эkv}}}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0}$$

Концентрация ионов водорода и буферного раствора играет определенную роль в самых различных явлениях и процессах – природе и технике. Многие процессы в химической, пищевой, текстильной и др. отраслях производства

протекают лишь при определенной реакции среды. Особенно велика роль pH в жизнедеятельности растений и животных. Наш организм функционирует нормально, если в крови, в тканевой жидкости различных органов поддерживается определенный pH. Так сдвиг pH крови (7,36) на 0,4 (более) гибель для организма. Мы знаем, что пища имеет различный pH (см ранее). В организме существуют буферные системы, которые поддерживают pH даже при очень резких изменениях характера пищи. В крови содержатся ацетатные, фосфорные, карбонатные буферные системы и системы с таким же действием из аминокислот и белков. Буферными свойствами обладает и почва (выделяют в зависимости от pH 6 групп почв) и растения существуют лишь при определенных значениях pH почвы. Чаще страдает от повышения кислотности растения и почвы.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируют растворы?
2. Что такое растворимость? От каких факторов она зависит?
3. Растворимость бромида натрия равна 905г при 20⁰С. какую массу этой соли можно растворить в воде массой 900г при этой температуре?
4. Какие способы выражения состава растворов Вы знаете?
5. К 20г 5%-ного раствора сахарозы прилили 10г 10%-ного раствора сахарозы. Определите массовую долю растворенного вещества в полученном растворе.
6. Сформулируйте закон Генри.
7. Какими свойствами обладают разбавленные растворы неэлектролитов?
8. Сформулируйте I и II законы Рауля.
9. Раствор, содержащий 5,52 г глицерина в 400 г воды, кристаллизуется при -0,279⁰С. Вычислите молярную массу глицерина, если криоскопическая постоянная равна 1,86.
10. Что такое степень электролитической диссоциации? От каких факторов она зависит?
11. Сформулируйте закон разведения Оствальда.
12. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации $Zn(OH)_2$ и выражение константы диссоциации по 2 – ой ступени.
13. Что такое ионное произведение воды и водородный показатель?
14. Концентрация ионов OH^- равна 10^{-5} моль/л . Укажите значение рН и характер среды.
15. Пользуясь схемой, составьте ионные уравнения:
а) $Na_2S + FeSO_4 \rightarrow FeS\downarrow + Na_2SO_4$;
б) $Ba(NO_3)_2 + MgSO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + Mg(NO_3)_2$.
16. Что такое гидролиз? Какие случаи гидролиза Вы знаете?
17. От каких факторов зависит степень гидролиза?
18. Запишите в общем виде выражение для константы гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием.
19. Что называют буферным раствором? Какова роль буферных растворов?
20. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: $Pb(NO_3)_2$, $KBrO_4$, K_2SO_3 , $NaCl$? Для каждой из гидролизующихся солей напишите уравнение гидролиза в молекулярно-ионной форме и укажите реакцию ее водного раствора.