

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ»**

Институт управления и информационных технологий

Кафедра химии и инженерной экологии

М.Т. Мчедлидзе, М.А. Иванова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

часть 2

Рекомендовано редакционно-издательским советом университета в
качестве учебного пособия для студентов бакалавриата, изучающих
курс «Химия»

Москва – 2015

УДК 54

М 93

Мчедлидзе М.Т., Иванова М.А. Общая химия. Ч. 2: Учебное пособие. – М.: МГУПС (МИИТ), 2015. - 43 с.

Пособие подготовлено на основе материалов лекций, читаемых для студентов 1 курса по дисциплине «Химия». Вторая часть пособия содержит тему «Растворы». Рассмотрены общие сведения о растворах и растворении веществ. Даны свойства растворов неэлектролитов. Описаны закономерности процессов, протекающих в растворах электролитов, величины, характеризующие растворы электролитов, даны сведения о буферных растворах, равновесиях в системе осадок-раствор, ионных реакциях в растворах. Рассматриваемые темы являются основополагающими в дисциплине «Химия» и обозначены в учебных программах всех технических специальностей вуза. Пособие составлено в соответствии с учебными планами по химии для бакалавриата и предназначено для студентов технических специальностей.

Рецензенты:

Вощинина Н.А. к.фарм.н. доцент кафедры физиологии и биохимии МГАФК

Фадеев Г.Н. д.п.н, к.х.н., профессор кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана

© МГУПС (МИИТ), 2015

Общие понятия о растворах

Растворы – гомогенные системы, состоящие из двух или нескольких компонентов. Раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Растворенное вещество (оно может быть газообразным, жидким или твердым) в виде атомов, молекул или ионов равномерно распределено в растворителе. В качестве растворителя может быть использована вода, а также органические вещества – спирт, эфир, бензол, хлороформ и т.д. В данном пособии рассматриваются водные растворы веществ.

Растворение веществ (Гидратная теория Д.И. Менделеева)

Раствор образуется при переходе вещества из индивидуального состояния в раствор. Растворение – сложный физико-химический процесс.

При растворении происходит *разрушение структуры* вещества за счет разрыва связей в кристаллической решетке, а также распределение частиц растворенного вещества между молекулами растворителя – *диффузия*. Это физические процессы.

Кроме того, между растворителем и растворенным веществом осуществляется *химическое* взаимодействие, которое заключается в образовании химической связи между частицами вещества и растворителя. Этот процесс носит название *сольватация*, а продукты процесса называют *сольватами*. В случае, если растворителем является вода, данный процесс называется *гидратацией*, а продукты – *гидратами*. При сольватации происходит изменение свойств растворенных веществ. Так, например, безводный сульфат меди бесцветен, а раствор имеет голубую окраску, так как при растворении в воде образуется гидратированный ион $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ голубого цвета. Обычно гидраты – соединения менее прочные, чем

обычные химические вещества. Однако, иногда вода так прочно связывается с растворенным веществом, что при кристаллизации входит в состав твердой фазы. Образуются кристаллогидраты – соли, содержащие кристаллизационную воду, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

На разрыв связей в кристаллической решетке требуется затратить энергию, поэтому в физическом процессе происходит поглощение тепла ($\Delta H_1 > 0$).

Химический процесс образования гидратов предполагает формирование новых связей, идет с выделением тепла, т.е. $\Delta H_2 < 0$.

Тепловой эффект растворения ΔH является алгебраической суммой тепловых эффектов: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Суммарный эффект может быть эндотермическим, если на разрушение кристаллической решетки расходуется тепла больше, чем выделяется при гидратации, либо экзотермическим, если тепловой эффект гидратации преобладает. Например, энтальпия растворения нитрата аммония $\Delta H = 25,7$ кДж/моль (поглощение тепла), а серной кислоты $\Delta H = -96,8$ кДж/моль (выделение тепла).

Помимо тепловых эффектов при растворении могут наблюдаться объемные эффекты. Например, при растворении спирта в воде объем полученного раствора заметно уменьшается. Объемные эффекты при растворении объясняются образованием сольватов.

При растворении веществ образуются *насыщенные*, *ненасыщенные* и *пересыщенные* растворы. Раствор, в котором данное вещество при данной температуре и давлении больше не растворяется, т.е. раствор, содержащий максимально возможное количество растворенного вещества, называют *насыщенным*, а раствор, в котором можно растворить добавочное количество вещества – *ненасыщенным*. Растворение любого вещества является самопроизвольным процессом, характеризующимся $\Delta G < 0$. При достижении предельной растворимости вещества, т.е. в момент насыщения растворителя растворенным веществом $\Delta G = 0$, и

процесс дальнейшего растворения завершается. *Пересыщенный* раствор содержит при данных условиях больше растворенного вещества, чем в насыщенном растворе. При этом избыток вещества легко выпадает в осадок. Обычно пересыщенный раствор получают охлаждением раствора, насыщенного при более высокой температуре. Пересыщенный раствор находится в состоянии неустойчивого равновесия и характеризуется $\Delta G > 0$.

Рассмотрим, как зависит процесс растворения газов, жидких и твердых веществ от внешних условий (T и p).

Растворение газов в жидкостях. При растворении газов в жидкостях происходит выделение теплоты ($\Delta H < 0$) за счет сольватации молекул газа и уменьшение энтропии ($\Delta S < 0$) за счет перехода из газовой фазы в жидкую. Поэтому из уравнения:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

следует, что растворению газов способствуют низкие температуры. При растворении газов существенно уменьшается объем системы ($\Delta V < 0$). Исходя из этого и руководствуясь принципом Ле-Шателье, можно сделать вывод: *растворение газов увеличивается при снижении температуры и повышении давления.*

Растворение жидкостей в жидкостях. Растворение жидкости характеризуется $\Delta H < 0$ и $\Delta S = 0$, а также незначительным изменением объема системы. Поэтому можно заключить, что *растворимость жидкости в жидкости увеличивается при повышении температуры растворения, но не зависит от давления.*

Растворение твердых веществ в жидкостях. Растворение кристаллических веществ чаще всего идет с поглощением тепла ($\Delta H > 0$) и повышением энтропии ($\Delta S > 0$). Поэтому, согласно уравнению (1), *растворение кристаллических веществ увеличивается с повышением температуры и не зависит от давления.*

Способы выражения концентрации растворов

Основной количественной характеристикой раствора является концентрация – величина, показывающая, сколько вещества растворено в определенном количестве (массе или объеме) растворителя. Существует несколько способов выражения концентрации растворов.

1. Массовая доля растворенного вещества (ω) – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ра})} \quad (2)$$

Массовая доля выражается в долях единицы либо в процентах. В последнем случае используют формулу:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ра})} \cdot 100\%$$

2. Молярная концентрация (молярность) (C) – количество молей растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C = \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{V(\text{р} - \text{ра})} \quad (3)$$

где n – количество вещества, равное отношению массы вещества к молярной массе:

$$n = \frac{m}{M} \quad (4)$$

Единица измерения молярной концентрации $[C] = \text{моль/л}$.

3. Моляльная концентрация (C_m) – количество молей растворенного вещества в 1 кг растворителя.

$$C_m = \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{р} - \text{ля})} \quad (5)$$

Единица измерения моляльной концентрации $[C_m] = \text{моль/кг}$.

4. Титр (Т) – масса растворенного вещества (г) в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m(v - v_a)}{V(p - p_a)} \quad (6)$$

Единица измерения титра [Т] = г/мл.

5. Эквивалентная (нормальная) концентрация ($C_{\text{ЭКВ.}}$) – число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора.

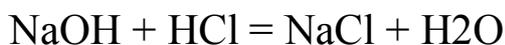
$$C_{\text{ЭКВ.}} = \frac{n_{\text{э}}(v - v_a)}{V(p - p_a)} \quad (7)$$

Единица измерения нормальной концентрации

[$C_{\text{ЭКВ.}}$] = моль экв/л.

Эквивалентом вещества называют реальную или условную частицу вещества, которая в данной обменной реакции вступает в реакцию с одним протоном H^+ (или сама содержит один протон).

Рассмотрим реакцию нейтрализации:



В этой реакции с одним протоном (т.е. с одной молекулой HCl) реагирует одна молекула NaOH. Следовательно, эквивалентом NaOH будет одна молекула NaOH (реальная частица).

В реакции



на одну молекулу HCl приходится $\frac{1}{2}$ молекулы $Ba(OH)_2$, поэтому эквивалентом $Ba(OH)_2$ является условная частица, равная половине молекулы $Ba(OH)_2$.

Одно и то же вещество может иметь несколько эквивалентов. Определить эквивалент можно, исходя из конкретной химической реакции.

Например, в реакции $H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$ эквивалентом H_2S является 1 молекула H_2S .

А в реакции $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ эквивалент H_2S – $\frac{1}{2}$ молекулы H_2S .

Для расчетов необходимо определять молярную массу эквивалентов различных веществ.

Молярная масса эквивалента кислоты (при условии, что в реакции произошла замена всех ионов водорода) будет равна молярной массе кислоты, деленной на основность этой кислоты (т.е. число протонов в молекуле кислоты):

$$M_{\text{э(к-ты)}} = \frac{M(\text{к-ты})}{\text{число } \text{H}^+} \quad (8)$$

Молярная масса эквивалента основания равна отношению молярной массы основания к кислотности основания (т.е. числу гидроксильных групп):

$$M_{\text{э(осн.)}} = \frac{M(\text{осн.})}{\text{число } \text{OH}^-} \quad (9)$$

Молярная масса эквивалента соли – отношение молярной массы соли к произведению валентности металла и числа ионов металла

$$M_{\text{э(соли)}} = \frac{M(\text{соли})}{\text{валентность металла} \times \text{число ионов металла}}$$

Очевидно, что, используя понятие эквивалент, вместо понятия молекула, можно рассчитать количество молей эквивалентов как отношение массы вещества к молярной массе эквивалента:

$$n_{\text{э}} = \frac{m}{M_{\text{э}}}$$

В количественных расчетах используют *закон эквивалентов*. Его формулировка проста: вещества реагируют в эквивалентных количествах. Это значит, что для двух веществ (1) и (2), вступающих в реакцию, количества молей эквивалентов равны:

$$n_{\text{э1}} = n_{\text{э2}} \quad (11)$$

Т.к. $C_{\text{ЭКВ.}} = n_{\text{Э}}/V$, то можем переписать закон эквивалентов в следующем виде:

$$C_{\text{ЭКВ.1}} V_1 = C_{\text{ЭКВ.2}} V_2 \quad (12)$$

Химические задачи нередко требуют перевода одной формы концентрации в другую, поэтому рассмотрим эти приемы в данном разделе.

1. Перевод молярной концентрации в эквивалентную:

$$C_{\text{ЭКВ}} = C_{\text{М}} \cdot M/M_{\text{Э}}$$

2. Перевод титра в молярную и эквивалентную концентрацию:

$$C = (T \cdot 1000) / M$$

$$C_{\text{ЭКВ}} = (T \cdot 1000) / M_{\text{Э}}$$

3. Перевод процентной концентрации в T, C, $C_{\text{ЭКВ}}$

$$T = \omega \cdot \rho$$

$$C = \omega \cdot \rho \cdot 1000 / M$$

$$C_{\text{ЭКВ}} = \omega \cdot \rho \cdot 1000 / M_{\text{Э}}$$

где ρ – плотность раствора, г/мл, ω - массовая доля, выраженная в долях единицы.

Свойства растворов

Все вещества по способности проводить электрический ток в водном растворе или расплаве делятся на электролиты и неэлектролиты.

Неэлектролиты – вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят ток. Например, углеводы, спирты, амины. В молекулах неэлектролитов присутствуют неполярные или малополярные связи.

Электролиты – вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К ним относятся кислоты, основания, соли. В молекулах таких веществ присутствуют полярные связи. Проводимость растворов электролитов связана с тем, что в их растворах осуществляется диссоциация молекул на ионы.

Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

Свойства растворов рассматривают на примере разбавленных растворов, при образовании которых тепловый и объемный эффекты равны нулю (*идеальные растворы*). В идеальных растворах частицы находятся на большом расстоянии друг от друга и силами взаимного влияния можно пренебречь. Приближением к идеальным растворам можно считать разбавленные растворы неэлектролитов. Такие растворы будут обладать общими свойствами, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от концентрации вещества в растворе. Эти свойства называются *коллигативными*.

Рассмотрим следующие свойства растворов:

- 1) понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- 2) повышение температуры кипения раствора;
- 3) понижение температуры замерзания раствора;
- 4) повышение осмотического давления.

Закон Рауля и следствия из него

Одной из важных характеристик вещества является давление насыщенного пара этого вещества. Рассмотрим чистый растворитель – воду. Молекулы воды испаряются с поверхности, образуя над жидкой фазой пар. Жидкая фаза находится в равновесии с паром, процессы испарения и конденсации уравнивают друг друга.

Рассмотрим теперь двухкомпонентный идеальный раствор, состоящий из растворителя и растворенного вещества. Молярные

доли компонентов раствора: X_1 – для растворителя и X_2 – для растворенного вещества. Давление насыщенного пара над таким раствором будет складываться из парциальных давлений компонентов раствора ($P = P_1 + P_2$, где P_1 и P_2 – парциальные давления растворителя и растворенного вещества соответственно). Если растворенное вещество является нелетучим, то давление его насыщенного пара будет равно нулю ($P_2 = 0$), и давление пара над раствором равно давлению насыщенного пара растворителя $P = P_1 = P_1^0 \cdot X_1$, где P_1^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем. Давление пара над раствором пропорционально мольной доле растворителя X_1 . Чем больше в растворе нелетучего компонента, т.е. чем меньше X_1 , тем ниже будет давление насыщенного пара над раствором.

Учитывая, что $X_1 + X_2 = 1$, можем записать: $P = P_1^0 \cdot (1 - X_2)$. Преобразуем это выражение:

$$P = P_1^0 \cdot (1 - X_2) = P_1^0 - P_1^0 \cdot X_2$$

$$P_1^0 \cdot X_2 = P - P_1^0$$

$$X_2 = \frac{P - P_1^0}{P_1^0} \quad (13)$$

Уравнение (13) является выражением **закона Рауля** (1887 г.): относительное понижение давления насыщенного пара над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.

Из закона Рауля возникают два следствия.

Первое следствие из закона Рауля: температура кипения раствора *выше*, чем температура кипения чистого растворителя.

Растворитель закипает тогда, когда давление его насыщенного пара становится равным атмосферному. Этим можно объяснить закипание воды в горах при температурах меньших 100°C , т.к. по мере увеличения высоты атмосферное давление уменьшается. Поскольку давление насыщенного пара растворителя в растворах

Следует отметить, что эбулиоскопическая и криоскопическая константы зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества и его концентрации (табл. 1).

Таблица 1. Эбулиоскопические и криоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	Константы растворителей, кг·К·моль ⁻¹	
	Е	К
Вода	0,52	1,86
Бензол	2,53	5,12
Этанол	1,22	1,99
Четыреххлористый углерод	5,02	29,8

Если экспериментально определить температуру кипения или замерзания раствора определенной концентрации, то по уравнениям (14) и (15) можно вычислить молярную массу растворенного вещества.

Вспомним, что по уравнению (5) $C_m = n_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}$

Т.к. $n = m_{\text{в-ва}} / M_{\text{в-ва}}$, можем записать:

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля, кг}}}$$

Подставим полученное выражение в формулы (14), (15) и переведем массу растворителя в г:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \frac{m_{\text{в-ва}} 10^3}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}} \quad (16)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \frac{m_{\text{в-ва}} 10^3}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}} \quad (17)$$

Выразим молярную массу вещества:

$$M_{\text{в-ва}} = E \frac{m_{\text{в-ва}} 10^3}{\Delta T_{\text{кип}} m_{\text{р-ля}}} \quad (18)$$

$$M_{\text{в-ва}} = K \frac{m_{\text{в-ва}} 10^3}{\Delta T_{\text{зам}} m_{\text{р-ля}}} \quad (19)$$

Методы определения молярной массы вещества по температурам кипения и замерзания, называются соответственно эбулиоскопией и криоскопией. Более точные результаты дает метод криоскопии.

Осмоз

Если разделить два раствора с различной концентрацией полупроницаемой перегородкой (мембраной), пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей переходу частиц растворённого вещества, будет наблюдаться явление перехода растворителя через мембрану из менее концентрированного раствора в более концентрированный – *осмос*. Этот переход осуществляется самопроизвольно и идет по градиенту концентраций растворителя – в направлении из разбавленного раствора в концентрированный.

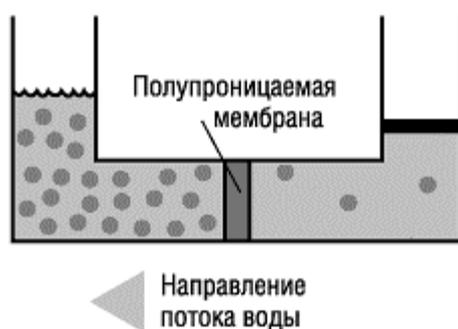


Рис 2. Явление осмоса. Вода (растворитель) переходит из разбавленного раствора в концентрированный через мембрану.

Осмотические свойства раствора количественно характеризуются величиной осмотического давления.

Осмотическое давление (π) равно силе, приходящейся на единицу поверхности мембраны, которую нужно приложить, чтобы предотвратить осмос. Осмотическое давление идеальных растворов зависит от температуры и молярной концентрации раствора и может быть рассчитано по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi V = nRT \quad (20)$$

или

$$\pi = CRT \quad (21)$$

где C – молярная концентрация раствора, моль/л, R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К, T – температура, К.

Осмотическое давление можно измерить с помощью прибора – осмометра (рис.3). Широкий конец трубки, закрытый полупроницаемой мембраной, наполняют раствором неэлектролита, например, сахара, и погружают в стакан с водой. Поток растворителя через мембрану устремляется в раствор, уровень жидкости повышается. В момент наступления равновесия внешнее давление уравновешивает осмотическое давление. По высоте столба жидкости можно судить о величине осмотического давления.

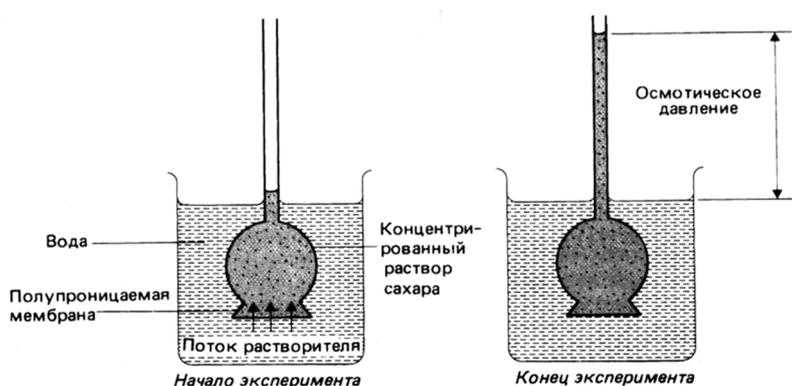


Рис. 3. Схема осмометра.

Осмоз играет важную роль в биологических процессах, например, обеспечивая поступление воды в клетки. Растворы, осмотическое давление которых выше внутриклеточного, называют *гипертоническими*, а растворы, давление которых ниже

внутриклеточного – *гипотонические* растворы. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*.

Если к более концентрированному раствору приложить внешнее давление (p), большее, чем осмотическое (π), то наблюдается обратный процесс перехода молекул растворителя через мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор. Этот процесс носит название *обратного осмоса*.

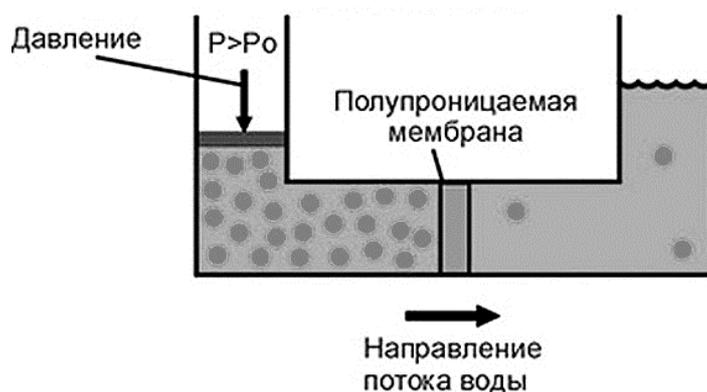


Рис. 4. Обратный осмос.

Обратный осмос широко используется для обессоливания морской воды, при очистке природных и сточных вод.

Процессы в растворах электролитов

Электролитическая диссоциация

Теорию электролитической диссоциации предложил в 1887 г. шведский ученый С. Аррениус.

Электролитическая диссоциация – распад электролитов на ионы при растворении в воде или расплавлении.

В результате взаимодействия молекул полярного растворителя (воды) с молекулами растворенного вещества образуются положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы. Эти ионы в растворе связаны с молекулами воды, т.е. являются гидратированными.

Электролиты делятся на две группы: сильные и слабые. Сильные электролиты полностью распадаются на ионы (стрелка в уравнении направлена в одну сторону):



а слабые – частично (обратимая стрелка, процесс обратимый, идет не до конца):



Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован степенью диссоциации.

Степень диссоциации α – отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул.

$$\alpha = \frac{N}{N_0} \quad (22)$$

Сильные электролиты имеют степень диссоциации $> 30\%$, электролиты средней силы – от 3% до 30% , у слабых электролитов степень диссоциации $< 3\%$.

К сильным электролитам относятся большинство неорганических солей, некоторые кислоты (HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄) и щелочи (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂). К слабым электролитам относится большинство кислот и оснований (например, H₂S, HCN, CH₃COOH, Fe(OH)₂, Cu(OH)₂, NH₄OH и др.).

Степень диссоциации зависит от концентрации раствора, она выше в разбавленном растворе. Более точной характеристикой диссоциации электролитов является константа диссоциации, которая от концентрации электролита не зависит.

Запишем уравнение диссоциации слабого электролита:



Это обратимый процесс, поэтому можно записать выражение константы равновесия этого процесса:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

Константа диссоциации зависит от температуры, природы электролита и растворителя и не зависит от концентрации электролита.

По значению константы диссоциации можно судить о силе электролита: чем меньше значение констант диссоциации, тем слабее электролит (см. табл. 2). Подчеркнем, что константа диссоциации имеет физический смысл только для слабых электролитов, для сильных электролитов это понятие не используется.

Таблица 2. Константы диссоциации слабых кислот и оснований.

Название кислоты/основания	Формула	Константа диссоциации, K
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	K ₁ = 1,7·10 ⁻² K ₂ = 6,2·10 ⁻⁸
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	K ₁ = 7,5·10 ⁻³ K ₂ = 6,2·10 ⁻⁸ K ₃ = 1,3·10 ⁻¹²
Фтороводородная кислота	HF	K = 7,2·10 ⁻⁴
Азотистая кислота	HNO ₂	K = 4·10 ⁻⁴
Сероводородная кислота	H ₂ S	K ₁ = 5,7·10 ⁻⁸ K ₂ = 1·10 ⁻¹⁴
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	K ₁ = 4,26·10 ⁻⁷ K ₂ = 4,68·10 ⁻¹¹
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	K = 1,75·10 ⁻⁵
Гидроксид железа (III)	Fe(OH) ₃	K ₂ = 1,82·10 ⁻¹¹ K ₃ = 1,35·10 ⁻¹²
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂	K ₂ = 4·10 ⁻⁵
Гидроксид меди	Cu(OH) ₂	K ₂ = 3,4·10 ⁻⁷
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	K = 1,79·10 ⁻⁵

Найдем связь между константой диссоциации и степенью диссоциации. Пусть C – начальная концентрация электролита, α – его степень диссоциации. Тогда концентрация веществ в момент равновесия: $[K^+] = [A^-] = \alpha C$, $[KA] = C - \alpha C$. Подставим полученные концентрации в выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (23)$$

Для очень слабых электролитов $\alpha \ll 1$, поэтому $1 - \alpha \sim 1$, откуда

$$K = \alpha^2 C$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (24)$$

Полученные формулы (23) и (24) характеризуют *закон разбавления Оствальда*, согласно которому степень диссоциации возрастает при уменьшении концентрации раствора, т.е. при его разбавлении.

Растворы сильных электролитов. Ионная сила и активность

Электролиты в водном растворе распадаются на заряженные частицы – ионы. Между ионами существует взаимодействие: притяжение одноименных зарядов и отталкивание разноименных. Поэтому в растворе каждый ион окружен преимущественно противоположно заряженными ионами, которые располагаются вокруг него, образуя ионную атмосферу. В результате часть ионов оказывается в связанном состоянии – происходит ассоциация ионов. Это приводит к тому, что некоторые свойства раствора изменяются. Например, электропроводность раствора снижается, раствор ведет себя так, как будто диссоциация электролита прошла не полностью. Для учета этого факта используют понятие «кажущейся степени диссоциации» $\alpha_{\text{каж}}$. При росте концентрации растет и взаимное влияние ионов.

Так как в результате взаимодействия ионов концентрация «свободных» ионов в растворе изменяется и изменяются свойства раствора, для сильных электролитов вместо концентрации используют понятие *активности* ионов, показывающей величину реальной концентрации ионов в таких растворах.

Активность a связана с концентрацией соотношением:

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

где γ - коэффициент активности.

Коэффициент активности зависит от концентрации ионов в растворе и заряда ионов. Коэффициент активности определяют по формуле:

$$\lg \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{I} \quad (26)$$

где I – ионная сила, величина, с помощью которой можно количественно оценить взаимное влияние ионов в растворе

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 \quad (27)$$

C_i – концентрация иона в растворе, z_i – заряд иона.

Законы Рауля и Вант-Гоффа для сильных электролитов

Как известно, коллигативные свойства растворов зависят от числа частиц в растворе. За счет того, что электролит диссоциирует на ионы, концентрация частиц в растворе будет больше, чем в случае раствора неэлектролита той же концентрации. Поэтому законы Рауля и закон Вант-Гоффа для сильных электролитов выполняются только с учетом поправочного коэффициента i – изотонического коэффициента Вант-Гоффа:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i E C_m; \Delta T_{\text{зам.}} = i K C_m; \pi = i C R T$$

Коэффициент i в пределе стремится к целому числу, равному числу ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы

электролита. Например, для NaCl $i \rightarrow 2$, для CaCl₂ $i \rightarrow 3$, для AlCl₃ $i \rightarrow 4$. Значение i увеличивается по мере разбавления раствора электролита, однако указанного числа не достигает. Это связано с взаимодействием ионов в растворе и наличием кажущейся степени диссоциации. Связь i и $\alpha_{\text{каж.}}$ отражается уравнением:

$$\alpha_{\text{каж.}} = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (28)$$

где n – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

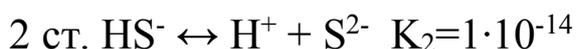
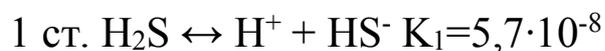
Кислоты и основания с точки зрения теории электролитической диссоциации. pH раствора

Рассмотрим кислоты и основания с точки зрения теории Аррениуса.

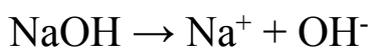
Кислоты – электролиты, которые диссоциируют на протон (H⁺) и анион кислотного остатка.



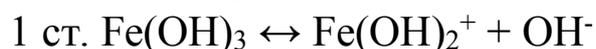
Двух- и трехосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причем константы диссоциации по отдельным ступеням существенно отличаются – диссоциация по первой ступени проходит гораздо сильнее, чем по второй и третьей ступеням. Это объясняется тем, что отрыв протона от электронейтральной молекулы происходит значительно легче, чем от иона противоположного заряда.

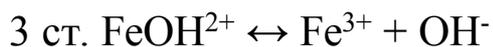


Основания – электролиты, диссоциирующие на катион металла и гидроксильную группу.



Двух- и трехкислотные основания диссоциируют ступенчато:





Рассмотрим с точки зрения теории диссоциации воду H_2O .

Вода диссоциирует на катион водорода и гидроксильную группу и является амфолитом – веществом, проявляющим свойства и кислоты, и основания.



Запишем выражение для константы диссоциации воды:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Т.к. концентрация воды постоянна (при 25 °С она равна 55 моль/л), то произведение константы равновесия K и концентрации воды $[\text{H}_2\text{O}]$ – постоянная величина. Обозначим ее K_w – константа воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (29)$$

Вода – очень слабый электролит, при 25°С $K_w = 10^{-14}$

Очевидно, что концентрации протонов и гидроксильных групп в чистой воде равны и, исходя из константы воды, можем записать

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

В растворе кислоты (среда в растворе кислая) число протонов выше, чем число гидроксильных групп, т.е. $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$; $[\text{H}^+] > 10^{-7}$

В растворе основания (среда в растворе щелочная) выше число гидроксильных групп, т.е. $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$; $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$

Таким образом,

В нейтральной среде: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

В кислой среде: $[\text{H}^+] > 10^{-7}$

В щелочной среде: $[\text{H}^+] < 10^{-7}$

Для характеристики среды раствора, вместо концентраций ионов водорода и гидроксильных групп, удобно использовать отрицательные десятичные логарифмы этих концентраций - водородный показатель (рН) и гидроксильный показатель (рОН).

$$pH = -\lg[H^+] \quad (30)$$

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad (31)$$

$$pH + pOH = 14 \quad (32)$$

Значение водородного показателя рН может изменяться от 0 до 14.

В нейтральной среде: рН = 7

В кислотной среде: рН < 7

В щелочной среде: рН > 7

рН раствора можно оценить с помощью индикаторов – веществ, которые меняют окраску при изменении кислотности среды. Разные индикаторы имеют разные интервалы перехода окраски (см. табл. 3). Наиболее часто в лабораторной практике используют метилоранж, фенолфталеин, лакмус.

Таблица 3. Интервалы перехода окраски некоторых индикаторов.

Индикатор	Интервал перехода окраски	Окраска	
		Кислая среда	Щелочная среда
Метиловый оранжевый	3,1-4,0	красный	желтый
Лакмус	5,0 – 8,0	красный	синий
Фенолфталеин	8,0 -10,0	бесцветный	малиновый

Существуют инструментальные методы определения рН с помощью приборов рН-метров, которые позволяют измерить рН с высокой точностью.

Расчет pH растворов сильных электролитов

pH раствора сильной кислоты

Рассмотрим процесс диссоциации сильной одноосновной кислоты:



Т.к. HA – сильный электролит, то **все** молекулы распадаются на ионы, и концентрация протонов $[\text{H}^+]$ равна исходной концентрации кислоты: $[\text{H}^+] = C(\text{HA})$

Поэтому можем записать:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{HA})$$

Пример 1. Рассчитаем pH 0,01 М раствора соляной кислоты. $\text{pH} = -\lg C(\text{HCl}) = -\lg 0,01 = 2$

В растворах сильных электролитов ионы взаимодействуют друг с другом, что влияет на свойства растворов. Как было сказано выше (с. 20) учесть взаимодействия ионов можно, используя вместо понятия концентрации *активность* ионов в растворе, которую в свою очередь рассчитывают с учетом ионной силы. В этом случае pH определяют по формуле:

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

Пример 2. Проведем расчет pH 0,01 М раствора соляной кислоты в присутствии KCl концентрацией 0,04 М.

Используем формулы (25), (26), (27).

Определим ионную силу раствора:

$$I = 0,5 \cdot (C_{\text{H}^+} \cdot z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{K}^+} \cdot z_{\text{K}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = 0,5 \cdot (0,01 + 0,01 + 0,04 + 0,04) = 0,05$$

$$\lg \gamma = -0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,05} = -0,1118$$

$$\gamma = 0,77$$

$$a = \gamma C = 0,77 \cdot 0,01 = 0,0077$$

$$pH = 2,11$$

Сравним полученные в примерах 1 и 2 результаты. Видно, что при увеличении ионной силы pH раствора возрастает (раствор становится менее кислым), что связано с ассоциацией ионов и снижением кажущейся степени диссоциации кислоты.

pH сильного основания

Сильное основание диссоциирует по схеме:



При диссоциации образуется гидроксид-ион OH^- , поэтому можем определить $pOH = -\lg[OH^-]$. Т.к. диссоциация основания прошла полностью, $[OH^-]=C(MeOH)$

$$pOH = -\lg C(MeOH)$$

Учитывая, что $pH + pOH = 14$, определим $pH = 14 - pOH$

Рассчитаем pH 0,01 М раствора NaOH.

$$pOH = -\lg C(NaOH) = -\lg 0,01 = 2$$

$$pH = 14 - 2 = 12$$

Расчет pH сильного основания с учетом ионной силы можно провести аналогично примеру с кислотой.

Расчет pH растворов слабых электролитов

pH слабой кислоты

Слабая кислота диссоциирует не полностью:



Это равновесие описывается константой равновесия:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Т.к. $[H^+] = [A^-]$, можем записать

$$K = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

Откуда

$$[H^+] = \sqrt{K[HA]}$$

Если степень диссоциации мала, то можно считать, что $[HA] = C(HA)$.

Получаем окончательную формулу расчета *pH раствора слабой кислоты*:

$$[H^+] = \sqrt{K C_{HA}} \quad (33)$$

Рассчитаем pH 0,01 М раствора уксусной кислоты. $K=1,75 \cdot 10^{-5}$

$$[H^+] = \sqrt{K C_{HA}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 0,418 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\lg 0,418 \cdot 10^{-3} = 3,38$$

pH слабого основания

Используя рассуждения, аналогичные рассмотренным выше для слабых кислот, получим для оснований:

$$[OH^-] = \sqrt{K C_{осн.}} \quad (34)$$

$$pH = 14 - pOH$$

Рассчитаем pH 0,01 М раствора гидроксида аммония. $K = 1,79 \cdot 10^{-5}$

$$[OH^-] = \sqrt{K C_{осн.}} = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

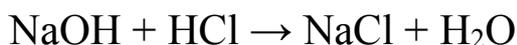
$$pOH = -\lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 3,38$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,38 = 10,62$$

Ионные реакции в растворах электролитов

Реакции ионного обмена – реакции, в которых электролиты обмениваются своими ионами.

Например, реакция взаимодействия кислоты с основанием (реакция нейтрализации) является обменной реакцией:

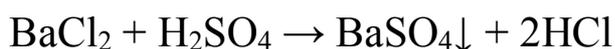


Сильные электролиты находятся в растворе в диссоциированном виде – в виде ионов. Реакции ионного обмена между электролитами идут до конца только в том случае, когда происходит связывание ионов с образованием слабого электролита.

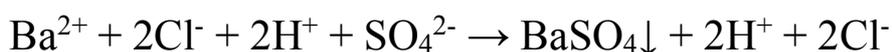
Сформулируем *правило*.

Реакции ионного обмена идут до конца, если образуется:

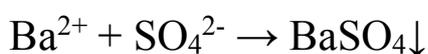
1. Газ
2. Осадок
3. Слабый электролит (H_2O и др.)



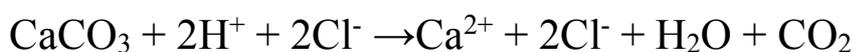
Запишем уравнение взаимодействия хлорида бария с серной кислотой в ионном виде. Сильные электролиты распадаются в растворе на ионы, поэтому записываем их в виде отдельных ионов, а слабые электролиты, осадки, газы записываются в виде молекул:



Сокращая одинаковые ионы в левой и правой частях уравнения, получим сокращенное ионное уравнение, выражающее суть протекающего процесса:



Отметим, что малорастворимые соединения или слабые электролиты могут фигурировать как в левой, так и в правой части уравнения. Например,



Для составления реакций ионного обмена необходимо пользоваться таблицей растворимости.

Гидролиз солей

Гидролиз – это взаимодействие веществ с водой, в результате которого происходит изменение pH среды.

Рассмотрим гидролиз солей. Соли – вещества, состоящие из катиона металла и аниона кислотного остатка. По тому, какой металл и анион какой кислоты входят в состав соли, все соли можно разделить на 4 типа:

1 тип. *Соли сильного основания и сильной кислоты.* Сильные основания – основания щелочных и щелочно-земельных металлов. Сильные кислоты – HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄. Примеры солей 1 типа: NaCl, K₂SO₄, CaCl₂.

2 тип. *Соли сильного основания и слабой кислоты.* Слабыми кислотами являются HF, H₂SO₃, H₂CO₃, H₃PO₄, H₂SiO₃, H₂S, CH₃COOH, HNO₂, HCN. Примеры солей 2 типа: Na₂CO₃, K₂S, CH₃COONa.

3 тип. *Соли слабого основания и сильной кислоты.* Слабые основания образует большинство металлов (за исключением металлов I и II групп Периодической системы), например, Al, Zn, Fe, Cu и т.д., а также ион аммония NH₄⁺. Примеры солей 3 типа: FeCl₂, Al₂(SO₄)₃, Cu(NO₃)₂, NH₄Cl.

4 тип. *Соли слабого основания и слабой кислоты.* Например, Al₂S₃, CH₃COONH₄, CuCO₃.

Гидролиз осуществляется путем взаимодействия воды со слабой частью молекулы – ионом слабого электролита. Рассмотрим взаимодействие с водой солей всех четырех типов.

1. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, ввиду отсутствия в них ионов

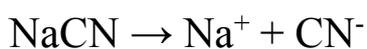
слабого электролита. Среда растворов таких солей нейтральная (pH=7).



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

Рассмотрим гидролиз солей с *однозарядным* анионом.

Соль цианид натрия NaCN диссоциирует в растворе по уравнению:

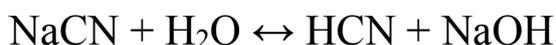


Слабая часть – ион CN^- взаимодействует с водой, присоединяя протон H^+ :



При этом образуется слабый электролит – циановодородная кислота и среда раствора становится щелочной (pH > 7).

Уравнение гидролиза в молекулярном виде запишем, добавив ион натрия к отрицательным ионам:



Процесс гидролиза обратим, поэтому можем записать выражение для константы равновесия процесса (35):

$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Т.к. концентрация воды постоянна, то, объединяя величину $[\text{H}_2\text{O}]$ с константой равновесия K и обозначая их произведение через K_h – *константу гидролиза*, получим:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad (36)$$

Выразим $[\text{OH}^-]$ из константы воды: $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ и подставим в константу гидролиза:

$$K_h = \frac{[HCN]K_w}{[H^+][CN^-]}$$

Т.к. константа кислотности HCN равна

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

То

$$\frac{[HCN]}{[H^+][CN^-]} = \frac{1}{K_{\text{кисл}}}$$

И окончательно можем записать:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}} \quad (37)$$

Уравнение (37) – выражение для константы гидролиза соли сильного основания и *слабой* кислоты.

Чем слабее кислота, анион которой входит в состав соли, тем выше значение константы гидролиза, тем сильнее протекает гидролиз, тем более щелочная среда образуется в растворе.

Процесс гидролиза можно охарактеризовать с помощью *степени гидролиза* β – отношения числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул.

Пусть начальная концентрация цианида натрия равна C , а степень гидролиза β . Тогда концентрация $[HCN] = [OH^-] = \beta C$. Подставим полученные концентрации в константу гидролиза (36):

$$K_h = \frac{\beta^2 C^2}{C - \beta C} = \frac{\beta^2 C}{1 - \beta} \quad (38)$$

Если степень гидролиза мала, т.е. $\beta \ll 1$, то выражение можно упростить:

$K_h = \beta^2 C$, откуда

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \quad (39)$$

Из этого уравнения видно, что при разбавлении степень гидролиза возрастает. Формулы (38) и (39) по форме совпадают с законом разбавления Оствальда (23), (24). Это объясняется тем, что диссоциация и гидролиз – равновесные процессы, а степень диссоциации α и степень гидролиза β имеют одинаковый смысл.

Рассмотрим гидролиз соли с *многозарядным* анионом, например, Na_2CO_3 .

Сначала запишем уравнение диссоциации:



Слабой частью является анион $\underline{\text{CO}_3^{2-}}$, который взаимодействует с водой. Гидролиз протекает ступенчато, причем количество ступеней зависит от основности слабой кислоты:



Каждая ступень гидролиза может быть охарактеризована с помощью константы равновесия.

$$K_{h(1)} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}} = \frac{K_w}{K_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{h(2)} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}} = \frac{K_w}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-8}$$

Как видно из величин констант, гидролиз по второй ступени протекает существенно слабее, чем по первой, поэтому гидролизом по второй ступени можно пренебречь. Тогда молекулярное уравнение гидролиза карбоната натрия запишется в виде:



При гидролизе соли сильного основания и слабой кислоты, получается кислая соль, и раствор становится щелочным.

Запишем в общем виде формулы для расчета констант гидролиза солей со слабыми двузарядными анионами (анионами двухосновных кислот):

$$K_{h(1)} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл II}}}$$

$$K_{h(2)} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл I}}}$$

где $K_{\text{кисл I}}$ – константа диссоциации кислоты по первой ступени. $K_{\text{кисл II}}$ – константа диссоциации кислоты по второй ступени.

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

Рассмотрим гидролиз соли с *однозарядным* катионом – хлорида аммония.

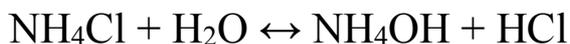


Слабый ион NH_4^+ взаимодействует с водой:



При гидролизе образуется слабое основание, и среда в растворе становится кислой ($\text{pH} < 7$).

Уравнение в молекулярном виде:



Запишем константу гидролиза – константу равновесия процесса (40):

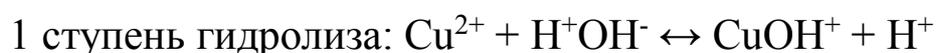
$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}}$$

где $K_{\text{осн}}$ – константа основности NH_4OH .

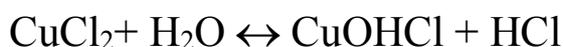
Т.о., формула для расчета константы гидролиза соли *слабого* основания *сильной* кислоты

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}} \quad (41)$$

Гидролиз по *многозарядным* катионам происходит ступенчато, количество ступеней определяется кислотностью *слабого* основания:



Расчет констант гидролиза по первой и второй ступеням показывает, что осуществляется только первая стадия гидролиза. Можем составить уравнение в молекулярном виде:



Т.о., при гидролизе соли *слабого* основания и *сильной* кислоты образуется основная соль, и раствор становится кислым.

Запишем в общем виде формулы для расчета констант гидролиза солей со слабыми двухзарядными катионами:

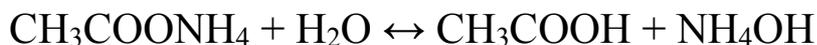
$$K_{h(1)} = \frac{K_w}{K_{\text{осн II}}} \quad (42)$$

$$K_{h(2)} = \frac{K_w}{K_{\text{осн I}}} \quad (43)$$

где $K_{\text{осн I}}$ – константа диссоциации основания по первой ступени.
 $K_{\text{осн II}}$ – константа диссоциации основания по второй ступени.

4. Соли, образованные *слабым* основанием и *слабой* кислотой гидролизуются и по катиону, и по аниону. Чтобы записать уравнение гидролиза, надо провести реакцию обмена ионов

между солью и водой. Катион будет взаимодействовать с гидроксид-ионами с образованием соответствующего гидроксида, а анион соединится с ионами водорода с образованием слабой кислоты.



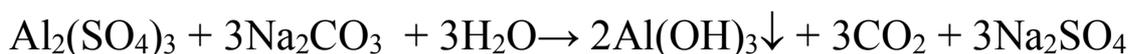
В этом случае рН раствора будет зависеть от силы образующихся кислот и оснований. Если образующаяся кислота сильнее основания, то среда в растворе кислая, если сильнее основание – то среда щелочная. Если константы диссоциации кислоты и основания примерно одинаковы, среда нейтральная (например, при гидролизе ацетата аммония рН раствора ~ 7, т.к. сила уксусной кислоты и гидроксида аммония примерно одинакова).

Необратимому (полному) гидролизу подвергаются соли, образованные слабым нерастворимым или летучим основанием и слабой или летучей кислотой. Такие соли в одном растворе не существуют.



Ион алюминия гидролизуеться по трем ступеням, т.е. присоединяет три гидроксид-иона, ион серы также гидролизуеться до конца (по двум ступеням) с образованием сероводорода.

Также следует отметить, что при взаимодействии двух солей, одна из которых содержит остаток слабой кислоты, а другая – остаток слабого основания, происходит взаимный гидролиз и образуется слабое основание и слабая кислота:



Буферные растворы

Многие химические реакции протекают при определенном значении рН раствора. Это касается, в первую очередь, живых систем, в

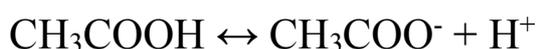
которых процессы протекают в достаточно узких диапазонах pH. Кроме того, для ряда технологических процессов также требуется поддержание постоянного pH.

В химической практике используют *буферные растворы* – растворы, способные сохранять определенное значение pH при разбавлении или добавлении небольших количеств кислот или оснований.

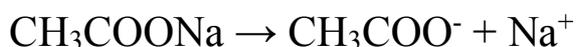
Буферные растворы состоят из слабой кислоты и соли этой кислоты или слабого основания и соли этого основания. Например, ацетатный буфер состоит из уксусной кислоты и ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$. Он содержит кислоту, поэтому имеет кислотный pH. Аммонийный буфер состоит из аммиака и соли аммония $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ и является основным буферным раствором. Используя различные пары кислот и оснований, можно приготовить буферные растворы с почти любым значением pH.

Рассмотрим равновесия в ацетатном буферном растворе.

Уксусная кислота – слабый электролит, диссоциирует в водном растворе по схеме:



Ацетат натрия – сильный электролит, полностью распадается на ионы:



Наличие в растворе ацетат-ионов из ацетата натрия сдвигает равновесие диссоциации уксусной кислоты влево, т.е. подавляет ее диссоциацию. В результате количество ацетат-ионов в растворе соответствует концентрации ацетата натрия. А вся кислота находится в недиссоциированном виде.

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты:

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

В этом выражении концентрация ацетат иона $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равна концентрации соли – ацетата натрия. Концентрация кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ равна исходной концентрации кислоты. Таким образом можем записать:

$$K = \frac{C_{\text{соли}}[H^+]}{C_{\text{кисл.}}}$$

Откуда выразим концентрацию ионов водорода в буферном растворе:

$$[H^+] = K \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \quad (44)$$

Формулу для расчета рН кислотного буферного раствора получим, прологарифмировав выражение:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} + \lg C_{\text{соли}} - \lg C_{\text{кисл.}} \quad (45)$$

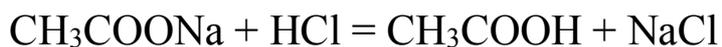
Расчет рН основного буферного раствора осуществляется по формуле:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg C_{\text{осн}} - \lg C_{\text{соли}} \quad (46)$$

Механизм буферного действия

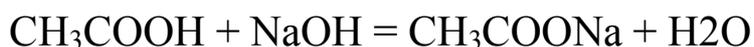
Рассмотрим, какие процессы будут происходить в ацетатном буферном растворе ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) при добавлении сильных кислот и оснований.

При добавлении к такому буферу сильной кислоты, например, HCl , произойдет взаимодействие ее с ацетатом натрия:



В итоге образуется слабая уксусная кислота и предотвращается понижение рН.

При добавлении щелочи, например, NaOH , произойдет реакция нейтрализации с уксусной кислотой:



В результате заметного повышения рН не произойдет.

Безусловно, способность «сопротивляться» изменению рН при добавлении кислот и щелочей не безгранична и зависит от концентрации компонентов буферного раствора. Характеристикой этой способности является величина буферной емкости.

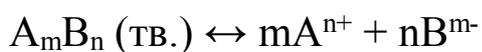
Буферная емкость – количество кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора для изменения значения рН на 1.

Равновесие в системе осадок-раствор

Вещества имеют различную растворимость в воде. Если количество вещества в растворе превышает его растворимость, то избыточное количество находится в растворе в виде осадка, а раствор над осадком является насыщенным. В этой системе между твердым веществом и раствором осуществляется равновесие:

Осадок \leftrightarrow Ионы, образованные при диссоциации молекул вещества в растворе.

Например, для вещества A_mB_n равновесие имеет вид:

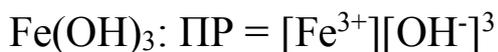
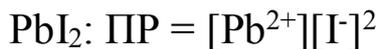
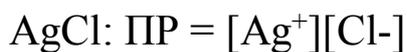


Запишем выражение для константы равновесия, учитывая, что этот процесс гетерогенный, и концентрация твердого компонента не учитывается:

$$K = \text{ПР} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

Полученная константа равновесия называется *произведением растворимости* (ПР).

Запишем произведение растворимости некоторых солей, учитывая индексы в формулах солей.



По величине ПР можно судить о растворимости вещества – чем меньше значение ПР, тем более труднорастворимым является вещество (табл. 4).

Таблица 4. Значения ПР некоторых солей при 298 К.

Вещество	ПР
AgCl	$2,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8,0 \cdot 10^{-17}$
BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Fe(OH) ₃	$8,0 \cdot 10^{-40}$
PbI ₂	$7,1 \cdot 10^{-9}$
PbS	$1,3 \cdot 10^{-28}$

Зная величину ПР, можно определить растворимость данного вещества.

Растворимость (s) – общая концентрация вещества в насыщенном растворе, т.е. то максимальное количество вещества, которое может раствориться в данном количестве растворителя в данных условиях.

Определим растворимость некоторых солей на основе значения ПР.

Для солей, состоящих из одного катиона и одного аниона, например, AgCl, можно записать:



Если в 1 л раствора перешло s моль соли, то $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2, \text{ откуда } s = \sqrt{\text{ПР}}$$

Для солей, содержащих многозарядные ионы, необходимо действовать следующим образом. В качестве примера рассмотрим соль PbI_2 :



Из уравнения реакции видно, что концентрация ионов иода $[\text{I}^-]$ в два раза выше концентрации $[\text{Pb}^{2+}]$, т.е. $[\text{I}^-] = 2[\text{Pb}^{2+}]$

Если в 1 л раствора перешло s моль PbI_2 , то $[\text{Pb}^{2+}] = s$, а $[\text{I}^-] = 2s$ и можем записать:

$$\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3, \text{ откуда}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}$$

В общем виде для соединения A_mB_n растворимость рассчитывается по формуле:

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m n^n}} \quad (47)$$

Значение ПР может быть использовано для выяснения вопроса о том, выпадет ли осадок из раствора при данных концентрациях ионов в растворе.

Если $[\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m+}]^n > \text{ПР}$, то осадок выпадает, если $[\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m+}]^n < \text{ПР}$, то осадок не выпадает.

Определим, выпадет ли осадок сульфата бария при смешивании одинаковых объемов растворов хлорида бария ($C = 0,01 \text{ M}$) и сульфата натрия ($0,05 \text{ M}$). $\text{ПР} (\text{BaSO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-10}$

Запишем уравнение реакции $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$

Определим концентрации ионов $[\text{Ba}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ в полученном растворе. Т.к. смешиваются одинаковые объемы растворов, концентрация солей уменьшится в 2 раза. Поэтому $[\text{Ba}^{2+}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,025 \text{ M}$.

Рассчитаем $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 \cdot 0,025 = 1,25 \cdot 10^{-4} > \text{PP}(\text{BaSO}_4)$, значит, осадок выпадает.

Список литературы

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа. 2010. 560 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Юрайт. 2013. 904 с.

Дополнительная

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 2009. 743 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Общие понятия о растворах.....	3
Растворение веществ (гидратная теория Д.И. Менделеева).....	3
Способы выражения концентрации растворов.....	6
Свойства растворов.....	9
Коллигативные свойства растворов неэлектролитов.....	10
Законы Рауля и следствия из него.....	10
Осмоз.....	14
Процессы в растворах электролитов.....	16
Электролитическая диссоциация.....	16
Растворы сильных электролитов. Ионная сила и активность.....	19
Законы Рауля и Вант-Гоффа для сильных электролитов.....	20
Кислоты и основания с точки зрения теории электролитической диссоциации. рН раствора	21
Расчет рН сильных электролитов.....	24
Расчет рН растворов слабых электролитов.....	25
Ионные реакции в растворах электролитов.....	26
Гидролиз солей.....	28
Буферные растворы.....	34
Механизм буферного действия.....	36
Равновесие в системе осадок-раствор.....	37

Св.план 2015 г., поз. 304

МЧЕДЛИДЗЕ Манана Тамазиевна

ИВАНОВА Мария Абасовна

Общая химия

часть 2

Учебное пособие

Подписано в печать 29.06.2015 Формат 60x84/16 Тираж 300 экз.

Усл.-печ. л. - 2,75

заказ №

УПЦ ГИ МИИТ, Москва, 127994, ул. Образцова, д.9, стр. 9

