

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Авторы – составители:

Кожина Л.Ф., Захарова Т.В., Пожаров М.В.

Растворы и их свойства в вопросах и ответах
Учебно-методическое пособие

Саратов
2014

УДК 543
ББЛ 24.1я73
К58

Авторы – составители: Кожина Л.Ф., Захарова Т.В., Пожаров М.В.
Растворы и их свойства в вопросах и ответах. Учебно-методическое пособие.
[электронный ресурс] - 2014. - 64с.

В пособии в доступной форме излагается основной теоретический материал по теме растворы и их свойства, которая является одной из наиболее сложных тем дисциплины «Общая и неорганическая химия». Изучаемый материал представлен в виде вопросов, которые наиболее часто возникают у студентов, и ответов на эти вопросы. Студентам предлагаются «видеоопыты», сопровождающие изложение теоретического материала по отдельным вопросам. В сочетании с демонстрационным лекционным экспериментом и опытами лабораторных работ, изучение теоретического материала становится более доступным и понятным. Приведены примеры решения типовых задач, что требует от студентов совершенствования процесса познания, мыслительных и практических действий на основе знания законов и теорий химии. В заключительной части пособия приведен перечень знаний и умений, которыми должны овладеть студенты. Это окажет существенную помощь студентам в проверке овладения изученным материалом.

Пособие предназначено для студентов института химии СГУ направления подготовки «Техносферная безопасность». Авторы надеются, что изложенный материал окажется полезным для студентов Института химии других направлений подготовки, а также для студентов нехимических факультетов, интересующихся химией.

Рекомендуют:

Кафедра общей и неорганической химии СГУ
НМС Института химии СГУ

Рецензент:

Зав. кафедрой «Химия, агрохимия и почвоведение»
ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ имени Н.И. Вавилова»
профессор, д.х.н. Гусакова Н.Н.

Саратов
2014

Теоретический материал любой дисциплины можно изучать по различным учебникам и пособиям. Необходимо научиться работать с книгой. Просто читая тот или иной учебник невозможно освоить изучаемый материал. Студент должен работать с книгой, бумагой и ручкой, делая записи, т.е. выделяя главное, на что необходимо обратить особое внимание. В ходе обучения эффективно использовать метод «от простого – к сложному». Изучение материала нужно проводить небольшими порциями, желателен по каждому разделу темы отдельно. Если вам кажется, что теоретический материал темы освоен достаточно хорошо, проверьте себя и решите задачи, рассмотренные в пособии, отложив его в сторону. Если вся работа выполнена полностью самостоятельно, то можно считать, что вы овладели изучаемым материалом. А если задания выполнялись, подсматривая в пособие, то это может привести к неутешительным результатам при выполнении самостоятельных и контрольных работ, заданий зачета и сдаче экзамена. Не обманывайте сами себя!

Если ошибки при выполнении заданий повторяются достаточно часто, то необходимо еще раз проработать теоретический материал и решение типовых задач.

Особенностью данного пособия является большое число разобранных примеров задач. Объясняя решение примера, мы стремились показать подход и методику поиска ответов на поставленные вопросы. Изучение дисциплины и подготовку к зачету и (или) экзамену нельзя ограничивать только набором конкретных вопросов. Формулировка вопросов и заданий должна быть различной, чтобы студент мог, знакомясь с разной формой подачи вопроса, понять суть этого вопроса и дать на него полный ответ.

1. Что такое растворы?

Раствор – термодинамически устойчивая многокомпонентная система, переменного состава, состоящая из двух или более индивидуальных веществ. Различают газовые, жидкие и твердые растворы. Чаще всего встречаются жидкие растворы, из которых наиболее распространенными являются водные.

Понятие раствор является частным случаем понятия смесь. Уменьшая размер частиц распределенного (диспергированного) вещества в сплошной фазе, можно от механических смесей перейти к грубодисперсным смесям, затем к коллоидным растворам и, наконец, к истинным (молекулярно- или ионно-дисперсным) растворам.

Классификация дисперсных систем по размеру частиц:

- грубодисперсные с радиусом частиц $10^{-4} - 10^{-7}$ м;
- коллоидно-дисперсные с размером частиц $10^{-7} - 10^{-9}$ м;
- молекулярные или ионные растворы с размером частиц менее 10^{-9} м.

2. Почему процесс образования растворов протекает самопроизвольно?

Процесс термодинамически разрешен, если $\Delta G^0_{\text{растворения}} < 0$.

$$\Delta G^0_{\text{растворения}} = \Delta H^0_{\text{растворения}} - T\Delta S^0_{\text{растворения}}$$

При образовании растворов происходит уменьшение энергии Гиббса. Если имеет место сильное взаимодействие частиц растворимого вещества и растворителя, то преобладает процесс сольватации, и процесс растворения является экзотермическим ($\Delta H^0_{\text{растворения}} < 0$). При этом изменение энтропии растворения ΔS может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Более вероятны процессы, в которых энтропия возрастает $\Delta S > 0$, но при растворении возможно и уменьшение энтропии растворения $\Delta S < 0$, если взаимодействующие между собой частицы растворенного вещества и растворителя образуют упорядоченные структуры. При растворении твердого вещества в воде происходит увеличение энтропии ($\Delta S^0_{\text{растворения}} > 0$) т.к. система из более упорядоченного состояния переходит в менее упорядоченное. Оба фактора и энтальпийный и энтропийный благоприятны; и процесс растворения происходит самопроизвольно.

Если растворение происходит с поглощением теплоты, процесс растворения вещества является эндотермическим ($\Delta H^0_{\text{растворения}} > 0$), то самопроизвольно такой процесс может протекать только при увеличении энтропии растворения $\Delta S > 0$. В этом случае имеет место слабое взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя.

Если раствор образуется из 2-х жидкостей, то движущая сила процесса растворения обусловлена стремлением компонентов раствора к выравниванию концентраций, что приводит к увеличению энтропии.

3. Какой раствор называют идеальным?

Идеальным называют раствор, в котором не происходят химические реакции между компонентами. К идеальным растворам приближаются очень разбавленные растворы неэлектролитов, т.е. растворы с очень низкой концентрацией растворенного вещества.

4. Какие растворы называют истинными?

Истинными растворами называют гомогенные (однородные) системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. В таких растворах растворенное вещество находится в виде отдельных атомов, молекул или ионов – частиц, размер которых меньше 1 нм.

Истинные растворы подразделяются:

по типу растворителя – *водные* и *неводные*;

по типу растворенного вещества – растворы *солей, кислот, щелочей, газов* и т.п.;

по концентрации – *концентрированные* и *разбавленные*;

по степени достижения предела растворимости – *насыщенные* и *ненасыщенные*;

по отношению к электрическому току – *электролиты* и *неэлектролиты*.

5. Как определить растворитель и растворенное вещество?

В жидких растворах принято различать растворитель и растворенное вещество. Растворитель – это вещество, образующее сплошную среду, в которой равномерно распределяется растворенное вещество. Растворитель – компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если оба компонента до растворения

находились в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве. Например, раствор, содержащий 96% этилового спирта: растворитель – спирт, а растворенное вещество – вода, а если в растворе 10% спирта, то растворитель – вода, растворенное вещество – спирт. В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов электролиты рассматриваются как растворенные вещества. Например, имеются 2 раствора, содержащие 80 и 20% серной кислоты соответственно, то в обоих случаях растворитель – вода, а растворенное вещество – серная кислота.

Растворяющая способность растворителя определяется, главным образом, его диэлектрической проницаемостью (ϵ), способностью взаимодействовать с растворенным веществом (сольватацией). Вода обладает хорошей растворяющей способностью именно потому, что она характеризуется большой величиной ϵ (81). Поскольку силы притяжения между ионами, согласно закону Кулона, изменяются обратно пропорционально диэлектрической проницаемости, притяжение между ионами уменьшается приблизительно в 80 раз при растворении в воде ионных соединений. Различают *полярные* растворители, например вода; *неполярные* – органические растворители: бензол, эфир, бензин и др.

6. Какие признаки объединяют истинные растворы и механические смеси?

Непостоянство состава, т.е. гидратный состав частиц растворенного вещества постоянно меняется. Это сближает их с механическими смесями.

Возможность разделения на исходные компоненты.

7. Какие признаки свидетельствуют о химической стороне процесса растворения?

Химические взаимодействия осуществляется между растворителем и растворенным веществом и доказательством этого являются *тепловые эффекты, изменение окраски, контракция*, сопровождающие растворение.

8. Что такое контракция?

Явление уменьшения суммарного объема раствора приблизительно на 3,5%, полученного при смешивании одинаковых объемов воды и этилового спирта, сопровождающееся также изменением плотности водно-спиртового раствора по сравнению с исходными компонентами.

9. Что такое растворение?

Растворение – физико-химический процесс, движущей силой которого является диффузия; процесс, не ведущий к превращению одних веществ в другие. Поэтому при выпаривании раствора получают растворитель и исходное растворенное вещество.

В случаях, когда растворяемое вещество и растворитель реагируют друг с другом, процесс растворения имеет чисто химическую природу. Химической реакцией обусловлено растворение в воде:

- щелочных и щелочноземельных металлов;
- оксидов щелочных и щелочноземельных металлов;
- кислотных оксидов за исключением (SiO_2);

- многих бинарных соединений (гидридов, карбидов, нитридов, фосфидов, силицидов) и некоторых других веществ (галогенов, аммиака).

При выпаривании таких растворов получают продукты реакции, а не исходные вещества.

[Демонстрационный опыт № 1 – Растворение твердых веществ в воде](http://scholl-collection.edu.ru) (scholl-collection.edu.ru)

10. Что называют диффузией?

Диффузия – самопроизвольный перенос вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Это явление обусловлено хаотическим тепловым движением молекул и ионов. Явление диффузии можно наблюдать, если в стакан с растворителем (водой) опустить окрашенное кристаллическое вещество, то вначале будет наблюдаться четкое различие в окраске жидкости вблизи вещества и вдали от него. Через некоторое время объем жидкости приобретает равномерную окраску.

[Демонстрационный опыт № 2 – Диффузия перманганата калия](http://scholl-collection.edu.ru) (scholl-collection.edu.ru)

11. Взаимодействие частиц в растворах.

Между частицами растворителя и растворяемого вещества действуют *физические* и *химические* силы, обуславливающие образование растворов. *Физические* силы не вызывают разрыва и образования новых химических связей; это силы притяжения между разноименными зарядами и силы отталкивания между одноименными зарядами разных молекул (диполь-дипольное и индукционное взаимодействие). Диполь-дипольное взаимодействие возникает между молекулами с постоянными электрическими дипольными моментами, т.е. между молекулами, у которых есть положительный и отрицательный полюс. В результате взаимодействия молекулы располагаются упорядоченно, чтобы векторы электрических дипольных моментов были ориентированы вдоль одной прямой. Такое взаимное расположение диполей энергетически выгодно. Диполь-дипольные взаимодействия преобладают в растворах полярных веществ в полярных растворителях. Индукционное взаимодействие возникает в результате деформации электронной оболочки молекулы неполярного растворяемого вещества под действием электрического поля молекул сильно полярного растворителя. В результате такой деформации молекула растворяемого вещества приобретает дипольный (индуцированный) момент. Это приводит к возрастанию сил притяжения между этой молекулой и молекулами растворителя, что энергетически выгодно т.к. приводит к уменьшению энергии системы.

Химические силы - водородная связь и ион-дипольное взаимодействие. *Водородная связь* возникает между молекулами, в которых атомы водорода связаны с одним из наиболее электроотрицательным атомом (фтором, кислородом, азотом). Такая связь характерна для молекул фтороводорода HF, воды H₂O, аммиака NH₃, карбоновых кислот RCOOH, спиртов ROH.

Ион-дипольное взаимодействие - электростатическое взаимодействие заряженного иона с молекулой полярного растворителя. В

электростатическом поле иона молекула ориентируется по отношению к нему за счет притяжения разноименных зарядов иона и одного из полюсов диполя.

Если с диполем растворителя взаимодействует крупный ион с небольшим зарядом, например ион калия K^+ или анион хлора Cl^- , то энергия системы уменьшается незначительно; полярная молекула растворителя незначительно деформируется и химическая связь при этом не образуется.

Если ион имеет малый радиус и большой заряд, то энергия системы уменьшается значительно; молекула растворителя деформируется настолько сильно, что электроны в значительной степени смещаются к иону и образуется химическая связь. Ион-дипольное взаимодействие проявляется при растворении электролитов в полярных растворителях: при растворении солей, кислот и оснований в воде, жидком аммиаке, и других сильно полярных растворителях.

12. Что называют растворимостью вещества?

Растворимость – способность вещества равномерно распределяться в виде атомов, молекул или ионов по всему объему растворителя. Количественно растворимость (S) характеризуется концентрацией растворенного вещества в его насыщенном растворе. Растворимость веществ часто выражается массой растворенного вещества (г) в 100 г растворителя при данной температуре. Растворимость может быть выражена в тех же единицах, что и концентрация, количество растворенного вещества в 1 л раствора или 1 кг растворителя – моль/л или моль/кг.

13. От каких факторов зависит растворимость вещества?

Растворимость вещества зависит от *природы растворенного вещества и растворителя*, а также от *условий протекания процесса растворения* (температуры, давления, присутствия других растворенных веществ).

14. Как предсказать растворимость вещества?

Полярные растворители-вещества с полярными молекулами, растворяют вещества с полярными связями в молекулах или вещества с ионной структурой. неполярные растворители хорошо растворяют неполярные вещества (например, йод хорошо растворяется в гексане). В воде хорошо растворяются полярные органические вещества (альдегиды, спирты, кетоны). Их растворимость в воде обусловлена склонностью молекул воды к образованию полярных связей с полярными функциональными группами этих веществ. На основе этого действует экспериментальное правило «подобное растворяется в подобном».

15. Энтальпия (тепловой эффект) процесса растворения.

При растворении твердых веществ в жидкости происходит разрушение кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{реш}} > 0$, эндотермический процесс), а затем частицы растворителя взаимодействуют с частицами растворенного вещества (гидратация или (сольватация) $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$, экзотермический процесс). Поэтому тепловой эффект образования раствора может быть как положительным, так и отрицательным или равным нулю. Суммарный тепловой эффект процесса растворения равен алгебраической сумме

тепловых эффектов двух процессов: разрушения решетки и процесса гидратации ($\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$).

Растворимость жидкостей и газов в воде – процесс экзотермический, т.к. происходит только процесс гидратации (взаимодействия частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя).

Тепловые эффекты процессов растворения веществ можно рассчитать, используя закон Гесса, если имеются справочные данные для процесса разрушения решетки и гидратации ионов и молекул.

[Демонстрационный опыт 3 - Тепловой эффект процесса растворения NaOH\(scholl-collection.edu.ru\)](http://scholl-collection.edu.ru)

16. Что понимать под процессом гидратация?

Гидратация – взаимодействие молекул вещества с молекулами воды, при котором молекулы воды не разрушаются. Гидратация ионов состоит в ориентации и координации полярных молекул воды ионами растворенного и продиссоциировавшего вещества. Различают слабую и сильную гидратацию. Слабая гидратация свойственна *малозарядным* ионам с *большим радиусом*. В случае слабой гидратации ионы только ориентируют диполи воды, число ориентированных молекул воды постоянно меняется, диполи воды быстро выходят из контакта с ионом, замещаются другими и имеют малое время жизни в гидратной оболочке. Энергия слабой гидратации невелика.

Сильная гидратация характерна для многозарядных катионов с малым радиусом и проявляется образовании двух гидратных оболочек. В первой гидратной оболочке ориентация диполей воды переходит в химическую связь, время жизни в ней может достигать нескольких часов (аквакомплексы). Во второй гидратной оболочке молекулы воды так же, как при слабой гидратации, только ориентированы относительно первой гидратной оболочки, которую можно рассматривать как крупный катион (аквакатион металла). Время жизни молекул воды во второй гидратной оболочке составляет доли секунд. Если гидратная вода сильно удерживается ионами, то из пересыщенных растворов выпадают кристаллогидраты. Примерами кристаллогидратов являются $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Сравнение характеристик сильно- и слабогидратированных ионов

Характеристика	Слабогидратированные ионы		Сильногидратированные ионы	
	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
Радиус иона в кристаллах, пм	116	152	67,5	75,5
Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке, с	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	0,5	часы
Энергия гидратации, кДж/моль	-406	-331	-4570	-4380

Ион в водном растворе находится в гидратированном состоянии. С ростом концентрации изменяется взаимодействие иона с молекулами воды и соседними ионами. Вследствие электростатического взаимодействия в растворах любых концентраций вблизи катиона находятся преимущественно анионы, а вблизи аниона – катионы. Взаимное расположение ионов разного знака в растворе таково, что каждый из них как бы окружен слоем (движущимся роem) противоположных по заряду ионов. При изменении концентрации раствора меняется строение ионного слоя и химическая активность ионов. В разбавленных растворах увеличение числа ионов в единице объема мало сказывается на их взаимодействии с водой и друг с другом, и концентрация ионов может служить мерой их химической активности. С ростом концентрации начинают проявляться электростатические силы между ионами и химическая активность ионов становится меньше, чем их концентрация. Связь между концентрацией (C) и активностью (a) осуществляется с помощью коэффициента активности (f):

$$a = fC.$$

Однако, ни активность, ни коэффициент активности не раскрывает сути сложных взаимодействий в растворах, но их используют для того, чтобы сохранить удобную и привычную форму записи выражений закона действующих масс и ряда других важных закономерностей.

17. Как можно определить знак энтальпии (теплового эффекта) процесса растворения?

Для измерения тепловых эффектов используют специальные приборы – калориметры. В них проводят различные процессы с точно известными количествами реагентов и измеряют количество выделившейся (или поглотившейся) теплоты по изменению температуры в ходе реакции. Для большинства химических реакций этот процесс достаточно трудоемкий и длительный.

Для определения экзо- или эндотермического эффекта процесса растворения часто используют просто измерение температуры раствора при растворении какого-либо вещества в воде. Если при растворении вещества (например, гидроксида натрия NaOH) температура раствора повышается, то процесс растворения – экзотермический ($\Delta H_{\text{растворения}} < 0$), а если при растворении вещества (например, NH_4NO_3) температура раствора понижается, то процесс растворения – эндотермический ($\Delta H_{\text{растворения}} > 0$). Когда температура раствора остается практически неизменной, как в случае растворения NaCl , то процесс $\Delta H_{\text{растворения}}$ практически равно нулю.

Следовательно, тепловой эффект образования раствора может быть как положительным, так и отрицательным или равным нулю.

18. Каково влияние температуры на растворимость веществ?

На растворимость вещества влияет изменение температуры в соответствии с принципом Ле Шателье: если процесс растворения экзотермический ($\Delta H_{\text{растворения}} < 0$), то повышение температуры приводит к уменьшению растворимости вещества, а если процесс растворения эндотермический, то повышение температуры вызывает увеличение

растворимости. Растворимость большинства твердых веществ в воде с повышением температуры увеличивается, а для некоторых веществ (NaCl) растворимость практически не зависит от температуры.

19. Будет ли одинаковой теплота растворения вещества в воде и метилом спирте?

Тепловой эффект процесса растворения будет разным, т.к. он суммируется из теплового эффекта разрушения кристаллической решетки (зависит от природы растворяемого вещества) и теплового эффекта процесса гидратации (зависит от природы растворителя и природы растворяемого вещества). Растворители – разные вещества, поэтому и теплота растворения разная величина.

20. От каких факторов зависит растворимость газов в воде?

Растворимость газов в жидкостях *зависит от их природы, природы растворителя, температуры и давления*. Как правило, растворимость газа больше, если растворение сопровождается химическим взаимодействием его с растворителем, и меньше, если при растворении химического взаимодействия не происходит. Растворимость газов – процесс экзотермический, поэтому с повышением температуры их растворимость уменьшается. Поэтому при кипячении можно почти полностью удалить растворенные газы из жидкости. А насыщение газом лучше проводить при низких температурах. С повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается в соответствии с законом Генри. Закон Генри – масса растворенного газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над раствором. Газы (аммиак, сернистый газ, хлороводород), вступающие во взаимодействие с растворителем (водой), закону Генри не подчиняются.

Растворение благородных газов в органических растворителях нередко сопровождается поглощением теплоты. Растворимость газа уменьшается при наличии в растворе третьего компонента.

[Демонстрационный опыт 4 - Растворение аммиака в воде](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

21. Какой может быть взаимная растворимость жидкостей?

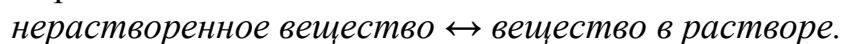
При смешивании 2-х жидкостей возможна: а) неограниченная растворимость друг в друге; б) ограниченная растворимость; в) практически отсутствие растворимости. Экспериментальное правило «подобное растворяется в подобном», т.е. полярное растворяется в полярном, а неполярное – в неполярном. Если жидкости отличаются друг от друга по полярности, то они ограниченно растворимы друг в друге. При ограниченной растворимости каждая из жидкостей переходит друг в друга до определенного предела, в результате образуется двухслойная система.

Если в систему, состоящую из 2-х несмешивающихся жидкостей, ввести третье вещество, способное растворяться в каждой из них, то растворенное вещество будет распределяться между обеими жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них.

Метод извлечения одного из компонентов раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором, называют экстракцией.

22. Какие растворы называют насыщенными?

Насыщенный раствор – раствор, содержащий при данной температуре максимальное количество растворенного вещества и находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества. Растворение вещества – процесс обратимый. Растворение заканчивается установлением динамического равновесия:



23. Какие растворы являются ненасыщенными?

Раствор с меньшей концентрацией, чем насыщенный называется ненасыщенным. Концентрация *ненасыщенного раствора* всегда меньше величины растворимости.

24. Что такое пересыщенный раствор?

Раствор, концентрация которого выше, чем насыщенного называется пересыщенным; пересыщенный раствор характеризуется малой устойчивостью.

25. Какие известны способы, с помощью которых ненасыщенный раствор можно сделать насыщенным?

Ненасыщенный раствор можно перевести в насыщенный двумя способами:

- ввести в раствор дополнительное количество растворяемого вещества до появления нерастворяющейся донной фазы;
- выпарить при повышенной температуре растворитель (учитывая, что растворитель и растворенное вещество при этой температуре не претерпевают химических превращений).

26. Какие известны способы выражения состава растворов?

Существует несколько *способов выражения концентрации растворов* - содержания растворенного вещества в растворе.

1. *Массовая доля (%)* – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$w = \frac{m_{\text{раств.вещ-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

2. *Молярная концентрация* (моль/л или М) – отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C_M = \frac{V_{\text{вещ-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

3. *Моляльная концентрация* (моль/кг) – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя:

$$C_m = \frac{V_{\text{вещ-ва}}}{m_{\text{р-ля}}}$$

4. *Мольная доля* – отношение числа моль растворенного вещества к сумме числа моль растворителя и растворенного вещества:

$$N = \frac{V_{\text{вещ-ва}}}{V_{\text{вещ-ва}} + V_{\text{р-ра}}}$$

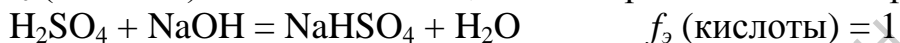
5. *Молярная концентрация эквивалента* – отношение количества вещества эквивалента (моль) к объему раствора:

$$C_э = v_э / V_{\text{р-ра}}$$

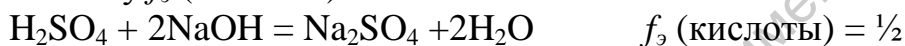
Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Фактор эквивалентности – число, которое показывает, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна иону водорода или одному электрону, соответственно в кислотно-основной или окислительно-восстановительной реакции.

$f_э$ (кислоты) = 1 / основность; Рассмотрим в качестве примера:



В этой реакции одному иону водорода соответствует 1 моль серной кислоты, поэтому $f_э$ (кислоты) = 1



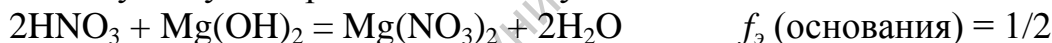
Одному иону водорода эквивалентна 0,5 моль кислоты, поэтому

$$f_э \text{ (кислоты)} = 1/2$$

$f_э$ (основания) = 1 / кислотность; Рассмотрим в качестве примера:



Одному иону водорода соответствует 1 моль щелочи.

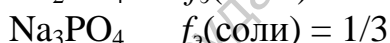
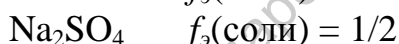


Одному иону водорода соответствует 0,5 моль щелочи.



Одному иону водорода соответствует 1/3 моль щелочи.

$f_э$ (соли) = 1 / число катионов · валентность;



$f_э$ (окислителя) = 1 / число принятых электронов;

Например, KMnO_4 в кислой среде восстанавливается в соединения Mn^{2+} , в нейтральной среде – в MnO_2 , в щелочной – в соединение с ионом MnO_4^{2-} .

В кислой среде: $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$, $f_э$ (окислителя) = 1/5; одному электрону эквивалентна 1/5 моль KMnO_4 .

В щелочной среде: $\text{Mn}^{+7} + 1e = \text{Mn}^{+6}$, $f_э$ (окислителя) = 1; одному электрону соответствует 1 моль KMnO_4 .

В нейтральной среде: $\text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4}$, $f_э$ (окислителя) = 1/3; одному электрону соответствует 1/3 моль KMnO_4 .

$f_э$ (восстановителя) = 1 / число отданных электронов.

Например, окисляясь, Fe^{+3} переходит в Fe^{+6} и отдает при этом 3 электрона $\text{Fe}^{+3} - 3e = \text{Fe}^{+6}$

$f_э$ (восстановителя) = 1/3; одному электрону соответствует 1/3 моль соли железа (III).

K_2SO_3 проявляет свойства восстановителя, S^{+4} окисляясь теряет 2 электрона, $S^{+4} - 2e = S^{+6}$, поэтому фактор эквивалентности f_3 (восстановителя) = $1/2$; одному электрону соответствует $1/2$ моль соли K_2SO_3 .

Молярная масса эквивалента – произведение фактора эквивалентности вещества на его молярную массу: $M_3 = f_3 \cdot M$. Количество вещества эквивалента равно массе вещества, деленной на молекулярную массу эквивалента: $\nu_3 = m_{в-ва} / M_3$.

Формулы пересчета концентраций растворов

Ожидаемая концентрация	Исходная концентрация		
	W, %	C_M , моль/л	C_3 , моль/л
Концентрация массовой доли, %	г вещества / 100 г раствора	$C_M \cdot M / 10 \cdot \rho$	$C_3 \cdot M \cdot f_3 / 10 \cdot \rho$
Молярная концентрация, C_M	$W \cdot 10 \cdot \rho / M$	моль/л	$C_3 \cdot f_3$
Молярная концентрация эквивалента, C_3	$W \cdot 10 \cdot \rho / M \cdot f_3$	C_M / f_3	моль/л

27. Как рассчитать массовую долю растворенного вещества в растворе при добавлении воды или растворенного вещества?

При добавлении в раствор (с заданной концентрацией вещества W_1) воды, происходит увеличение массы раствора, а масса растворенного вещества не меняется. Поэтому массовая доля вещества в полученном растворе после добавления воды рассчитывается по формуле:

$$W_2 = m_{в-ва} / m_{р-ра} + m(H_2O)$$

и полученная величина меньше массовой доли исходного раствора.

При добавлении к какому-то раствору дополнительного количества растворенного вещества происходит одновременное увеличение массы вещества и массы раствора, что приводит к повышению массовой доли вещества в полученном растворе, которую можно рассчитать по формуле:

$$W_2 = m_{в-ва} + X / m_{р-ра} + X,$$

где X – масса добавляемого вещества.

28. Как использовать «правило креста» при смешивании растворов?

Очень часто приходится готовить растворы из более концентрированных растворов. Того вещества. Если раствор разбавить водой, то его концентрация изменится обратно пропорционально изменению объема. То же самое происходит при смешивании нескольких растворов.

При вычислении по «правилу креста» пользуются простой схемой: количества смешиваемых растворов обратно пропорциональны абсолютным разностям между их концентрациями и концентрацией искомого раствора.

В общем случае схема решения задач по «правилу креста» имеет вид:

$$\begin{array}{ccc} a & \diagdown & (C-b) = A \\ & C & \\ b & \diagup & (a-C) = B \end{array}$$

A – масса раствора A ; B – масса раствора B ; a – концентрация раствора A (раствора с большей концентрацией); b – концентрация раствора B (раствора с меньшей концентрацией); C – концентрация, которую требуется получить.

Справа пишут искомые массы растворов, которые получаются вычитанием по направлению линии креста их большей величины меньшей. *Например*, какие массы 80%-ного и 10%-ного растворов серной кислоты нужно взять для приготовления 1400 г 40%-ного раствора?

По «правилу креста находят соотношение m_A / m_B

$$\begin{array}{ccc} \text{Раствор A} & 80 & \diagdown & 30 & 40 - 10 = 30 \\ & & 40 & \\ \text{Раствор B} & 10 & \diagup & 40 & 80 - 40 = 40 \end{array}$$

Таким образом, необходимо взять 30 весовых частей 80%-ного раствора и смешать с 40 весовыми частями 10%-ного раствора серной кислоты.

Для определения массы растворов A и B , заданную массу раствора (в нашем случае 1400) делят на сумму весовых частей ($30 + 40$) и умножают на число весовых частей каждого раствора:

$$A = 1400 \cdot 30 / (30 + 40) = 600 \text{ г}$$

$$B = 1400 \cdot 40 / (30 + 40) = 800 \text{ г.}$$

29. В каких случаях можно также применять «правило креста»?

Задачи на разбавление растворов чистым растворителем также решают по «правилу креста», при этом чистый растворитель считают за второй раствор с концентрацией, равной 0.

Например, какой объем воды надо прибавить к 100 г 20% раствора KOH , чтобы получить 5% раствор?

По «правилу креста» находят соотношение m_A / m_B

$$\begin{array}{ccc} \text{Раствор A (KOH)} & 20 & \diagdown & 5 & 5 - 0 = 5 \\ & & 5 & \\ \text{Раствор B (вода)} & 0 & \diagup & 15 & 20 - 5 = 15 \end{array}$$

Таким образом, необходимо взять 5 г раствора KOH и смешать с 15 г воды. В задаче дано 100 г KOH , следовательно, воды потребуется 300 г.

Решим обратную задачу: какую массу гидроксида калия нужно добавить к 100 г 5% раствора щелочи, чтобы получить 20% раствор?

По «правилу креста» находят соотношение m_A / m_B

$$\begin{array}{ccc} \text{Раствор KOH} & 5 & \diagdown & 80 & 100 - 20 = 80 \\ & & 20 & \\ \text{Гидроксид калия} & 100 & \diagup & 15 & 20 - 5 = 15 \end{array}$$

Таким образом, необходимо взять 15 г сухого КОН и смешать с 80 г 5% раствора КОН. В задаче дано 100 г раствора, следовательно, необходимо добавить 19,75 г сухого вещества.

30. Как использовать усвоенные знания при решении задач?

Рассмотрим примеры решения типовых задач.

Пример 1. При упаривании раствора сульфата натрия массой 150 г получили 16,1 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Определите массовую долю Na_2SO_4 в исходном растворе.

Решение. $\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$

Определяем количество вещества кристаллогидрата: $\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = m/M = 16,1/322 = 0,05$ моль, отсюда $\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,05$ моль, рассчитываем массу сульфата натрия: $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \nu \cdot M = 0,05 \cdot 142 = 7,1$ г, и определяем массовую долю сульфата натрия в растворе: $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m(\text{Na}_2\text{SO}_4)/m(p\text{-}ra) \cdot 100\% = 7,1/150 \cdot 100\% = 4,7\%$.

Пример 2. Какую массу SO_3 нужно растворить в 100 г воды, чтобы получить раствор серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 49 %?

Решение. При растворении оксида серы (VI) в воде образуется серная кислота: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$. Обозначим количество оксида серы, необходимое для получения кислоты через x . Согласно уравнению реакции: $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{SO}_3)$; $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = x$. Выражаем массы оксида серы и серной кислоты: $m(\text{SO}_3) = \nu \cdot M = 80x$; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu \cdot M = 98x$.

Подставив в выражение $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4)/(m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{SO}_3)) \cdot 100\%$ известные значения, получаем: $49 = 98x/(100 + 80x) \cdot 100\%$, откуда $x = 0,83$ моль; $\nu(\text{SO}_3) = 0,83$ моль. Рассчитываем массу оксида серы: $m(\text{SO}_3) = \nu \cdot M = 0,83 \cdot 80 = 66,4$ г.

Пример 3. Определите молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе с массовой долей NaOH 30,78 % ($\rho = 1,34$ г/мл).

Решение. Пусть объем раствора равен 1 л. Рассчитываем его массу: $m(p\text{-}ra) = V(p\text{-}ra) \cdot \rho(p\text{-}ra) = 1000 \cdot 1,34 = 1340$ г.

Определяем массу вещества NaOH в растворе: $m(\text{NaOH}) = (w \cdot m(p\text{-}ra)) / 100\% = (30,78 \cdot 1340) / 100\% = 412$ г.

Определяем количество вещества NaOH: $\nu(\text{NaOH}) = m/M = 412/40 = 10,3$ моль, тогда молярная концентрация NaOH в растворе: $C(\text{NaOH}) = \nu/V(p\text{-}ra) = 10,3/1 = 10,3$ моль/л.

Пример 4. Вычислите растворимость BaCl_2 в воде при 0°C, если при этой температуре в 13,1 г насыщенного раствора содержится 3,1 г BaCl_2 .

Решение.

$m(p\text{-}ra) = m(v\text{-}ва) + m(\text{H}_2\text{O}) = 3,1 + m(\text{H}_2\text{O}) = 13,1$ г, следовательно, $m(p\text{-}ля) = 10$ г.

Составим пропорцию 10 г р-ля – 3,1 г BaCl_2

100 г р-ля – x г BaCl_2

Растворимость BaCl_2 при 0 °C равна: $(100 \cdot 3,1) / 10 = 31$ г.

Пример 5. Растворимость AlCl_3 при 0°C равна 44,9 г, а при 80°C – 48,6 г. Какова масса соли, выпадающей в осадок, если 540,0 г раствора хлорида алюминия охладить от 80 до 0°C ?

Решение. Взаимосвязь между растворимостью вещества и его массовой долей выражается: $w = S/(S+100) \cdot 100\%$.

Рассчитываем массовую долю растворенного вещества при температуре 80 и 0°C :

а) при 80°C : $w(\text{AlCl}_3) = 48,6/(48,6 + 100) \cdot 100\% = 32,7\%$;

б) при 0°C : $w(\text{AlCl}_3) = 44,9/(44,9 + 100) \cdot 100\% = 30,98\%$.

По условию задачи имеем раствор массой 540 г, насыщенный при 80°C , с $w = 32,7\%$. Рассчитываем массу хлорида алюминия в растворе: $m(\text{AlCl}_3) = w \cdot m(p-ra)/100\% = 32,7 \cdot 540/100\% = 176,6$ г.

При охлаждении раствора до 0°C в осадок выпадает x г AlCl_3 , что приводит к уменьшению массы растворенного вещества и раствора на величину x . При 0°C : $w(\text{AlCl}_3) = (176,6 - x)/(540 - x) \cdot 100\% = 30,98\%$, тогда $x = 13,5$ г AlCl_3 .

Пример 6. Смешали 300 г 40 %-ного раствора H_2SO_4 и 800 г 20 %-ного раствора той же кислоты. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

Решение. Учитывая, что $w = m(v-wa)/m(p-ra) \cdot 100\%$, рассчитываем массу H_2SO_4 в первом и втором растворах: $m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40 \cdot 300/100\% = 120$ г, $m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20 \cdot 800/100\% = 160$ г.

Масса H_2SO_4 в полученном растворе равна: $m_3 = m_1 + m_2 = 120 + 160 = 280$ г, а масса раствора после смешивания равна: $m_3(p-ra) = m_1(p-ra) + m_2(p-ra) = 300 + 800 = 1100$ г.

Массовая доля серной кислоты в растворе после смешивания: $w_3 = m_3(v-wa)/m_3(p-ra) \cdot 100\% = 280/1100 \cdot 100\% = 25,5\%$.

Пример 7. Определите мольную долю этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в растворе, полученном из 4,6 г спирта и 90 г воды.

Решение. Количество вещества можно рассчитать: $\nu = m/M$; $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 90/18 = 5$ моль, а $\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4,6/46 = 0,1$ моль.

Тогда мольная доля растворенного вещества в растворе равна: $N = \nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/(\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \nu(\text{H}_2\text{O})) = 0,1/(0,1+5) = 0,02$.

31. Какие свойства растворов называют общими?

Общими свойствами растворов являются свойства, которые не зависят от природы растворенного вещества, но зависят от количества частиц растворенного вещества т.е. от концентрации раствора. К общим свойствам растворов относятся понижение давления пара растворителя над раствором, осмотическое давление, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания (их называют *коллигативные свойства растворов*).

1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором. Насыщенным называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью, из которой он образовался. Давление насыщенного пара при данной температуре у различных жидкостей различно. Давление насыщенного пара

не зависит от количества пара и жидкости, а зависит только от температуры и природы вещества.

Давление насыщенного пара, находящегося над чистым растворителем (P_0) всегда больше, чем давление пара над раствором (P) при той же температуре. Ф. Рауль установил, что “относительное” понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{v_1}{v_1 + v_2} = N$$

2. *Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов.* Любая жидкость, в частности вода, закипает тогда, когда давление ее пара становится равным атмосферному. Так как давление водяного пара над раствором ниже давления пара над чистым растворителем, то *раствор должен кипеть при более высокой температуре.* Замерзает раствор тогда, когда давление водяного пара над раствором становится равным давлению пара растворителя в твердом состоянии (льда). Поэтому *растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.*

Рассмотренные закономерности являются следствиями из закона Рауля:

I. *Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества.*

II. *Растворы, содержащие одинаковое число моль растворенных веществ в одинаковых массах растворителя обнаруживают одно и то же понижение температуры замерзания и одно и то же повышение температуры кипения.*

Математически эти закономерности выражаются формулой:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m \quad \Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_m,$$

где K – криоскопическая константа (для воды $K = 1,86$), E – эбулиоскопическая константа (для воды $E = 0,52$), C_m – молярная концентрация. Приведенные уравнения можно преобразовать:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2} \quad \Delta t_{\text{кип.}} = \frac{E \cdot m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2},$$

где m_1 – масса растворенного вещества, г; m_2 – масса растворителя, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Эбулиоскопические и криоскопические константы зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества.

32. Могут ли водные растворы, содержащие одинаковое количество воды и растворенного вещества (отличающихся по природе) иметь одинаковые температуры кипения (или замерзания)?

Температуры кипения и замерзания растворов рассчитываются по формулам: $\Delta t_{\text{зам.}} = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$ $\Delta t_{\text{кип.}} = \frac{E \cdot m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$, и если – масса

растворенного вещества (m_1) постоянная величина для всех растворов также как и масса растворителя (m_2), то температура замерзания и кипения

растворов зависит от молярной массы растворенного вещества. Чем меньше молярная масса вещества, тем ниже температура замерзания раствора и выше температура кипения раствора.

33. Какие растворы подчиняются закону Рауля?

Закону Рауля подчиняются идеальные растворы. Концентрированные растворы и растворы электролитов не подчиняются закону Рауля.

34. Как можно применить на практике закон Рауля?

На применении закона Рауля основаны такие методы анализа, как *криоскопия* и *эбуллиоскопия*. Криоскопия – способ определения молярной массы неэлектролита, основанный на понижении температуры начала кристаллизации жидкости при растворении в ней исследуемого вещества. Эбуллиоскопия – способ определения молярной массы неэлектролита, основанный на повышении температуры начала закипания жидкости при растворении в ней исследуемого вещества.

На понижении температуры замерзания жидкостей при растворении в них нелетучих веществ основано действие *антифризов* – веществ, добавление которых снижает температуру замерзания раствора, а также использование растворов в качестве *хладоносителей*.

35. Как можно использовать выведенные закономерности для решения задач?

Пример 8. Вычислите давление пара воды над раствором, содержащим 45 г глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в 720 г воды при 25 °С. Давление пара воды при 25 °С составляет 3168 Па.

Решение. $P = P_0 \cdot \nu(H_2O) / (\nu(H_2O) + \nu(C_6H_{12}O_6))$, где $\nu(H_2O) = m/M = 720/18 = 40$ моль, $\nu(C_6H_{12}O_6) = 45/180 = 0,25$ моль, тогда $P = 3168 \cdot 40 / (40 + 0,25) = 3148$ Па.

Пример 9. Температура кипения ацетона 56,1°С, а его эбуллиоскопическая константа равна 1,73. Вычислите температуру кипения 8%-ного раствора глицерина ($C_3H_8O_3$) в ацетоне.

$$\text{Решение. } \Delta t_{\text{кип.}} = \frac{E \cdot m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2} = \frac{1,73 \cdot 8 \cdot 1000}{92 \cdot 92} = 1,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип.р-ра}} = t_{\text{кип.р-ля}} + \Delta t_{\text{кип.}} = 56,1 + 1,6 = 57,7^\circ \text{C.}$$

Пример 10. При растворении 0,4 г некоторого вещества в 10 г воды температура кристаллизации раствора понижается на 1,24° С. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества ($K(H_2O) = 1,86$).

Решение.

$$\Delta t_{\text{зам.}} = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}, \text{ отсюда } M(\text{в-ва}) = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m_2} = 1,86 \cdot 0,4 \cdot 1000 / 1,24 \cdot 10 = 60 \text{ г/моль.}$$

3. *Осмотическое давление раствора. Самопроизвольный переход растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой мембраной, называется осмосом.* Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор, из менее концентрированного раствора в более концентрированный,

поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается. Осмотическое давление равно такому давлению, которое нужно приложить к раствору для предотвращения явления осмоса.

Величину осмотического давления можно рассчитать по *уравнению Вант-Гоффа*: $P_{осм.} = \nu RT/V$, где ν – количество растворенного вещества, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура (К), V – объем раствора. В разбавленных растворах осмотическое давление зависит от концентрации раствора, но не зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

36. На каком свойстве основана классификация растворов на электролиты и неэлектролиты?

Исследование свойств разбавленных растворов многочисленных веществ показало, что все вещества могут быть разделены на две группы. Вещества, водные растворы (или расплавы) которых не проводят электрический ток называются *неэлектролитами*, а вещества, водные растворы (или расплавы) которых проводят электрический ток – *электролитами*.

37. Чем обусловлена способность электролитов проводить электрический ток?

Растворы электролитов обладают способностью проводить электрический ток за счет наличия в растворе или расплаве заряженных частиц – ионов. Ионы – атомы или группы атомов, несущие положительный или отрицательный заряд. В растворе или расплаве электролитов ионы движутся *хаотически*. Если в раствор (расплав) электролита опустить электроды и приложить к ним электрическое напряжение, то ионы приобретают направленное движение: положительные ионы перемещаются к катоду (отрицательно заряженному электроду), а отрицательные ионы – к аноду (положительному электроду).

[Демонстрационный опыт 5 - Электропроводность расплавов](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

38. Где находит практическое применение измерение электропроводности?

Данные об электропроводности растворов не только представляют большой теоретический интерес, но и позволяют решать многие практические задачи. Измерение электропроводности растворов является основой кондуктометрических методов анализа. Измеряя электропроводность, можно определить растворимость труднорастворимых солей, основность органических кислот, влажность различных объектов, степень минерализации вод, почв и грунтов. Более подробно этот материал рассматривается в курсе «Физическая химия» и «Аналитическая химия».

Явление электропроводности используют при проведении электролиза в расплаве и растворах. Это рассматривается в теме «Окислительно-восстановительные процессы».

39. Что называют электролитической диссоциацией?

Электролитическая диссоциация - частичный или полный распад молекул растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с

полярным растворителем. Распад молекул под действием диполей воды всегда происходит по более полярным связям.

Причиной электролитической диссоциации является интенсивное взаимодействие растворенного вещества с молекулами полярного растворителя (сольватация, гидратация). Именно сольватация (гидратация) ионов препятствует обратному соединению ионов в нейтральные молекулы.

40. В чем заключается механизм процесса диссоциации?

При растворении электролитов воде диполи воды (полярного растворителя) за счет ориентационного диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионам растворяемого вещества. Следовательно, первой стадией диссоциации является сольватация (гидратация). В веществах с полярными молекулами под действием полярных молекул воды происходит сильное смещение связывающих электронов и химическая связь становится ионной. Эту вторую стадию диссоциации называют поляризацией молекулы растворяемого вещества. Третьей стадией является собственно диссоциация - распад молекулы и образование гидратированных ионов – гидраты ионов. Число молекул растворителя (воды) в гидратной оболочке зависит от природы ионов, температуры и концентрации раствора. Роль растворителя заключается не только в создании условий для поляризации и разделения ионов противоположного знака, но и в замедлении соединений ионов в молекулы. Сольватные оболочки ослабляют электростатическое взаимодействие ионов тем сильнее, чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя.

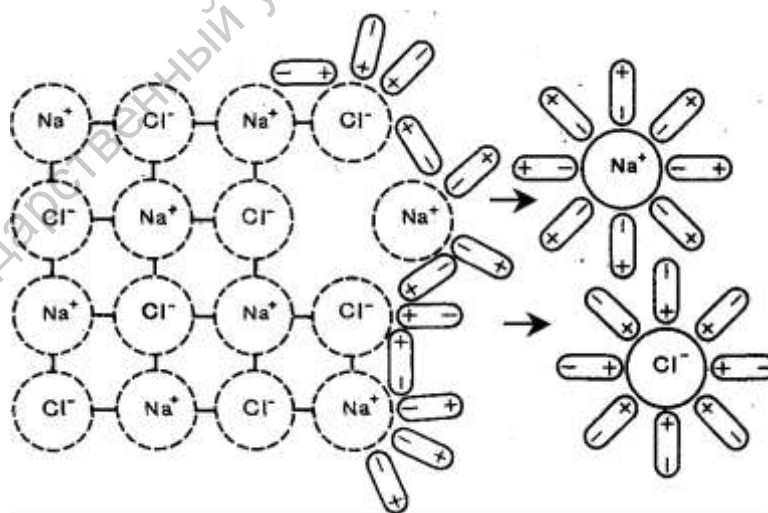


Схема диссоциации электролита с ионной связью в водном растворе

Диссоциация электролитов с полярной связью может быть частичной. Это зависит от степени полярности связей в молекулах. Полярность химической связи определяется разностью электроотрицательностей атомов ее образующих.

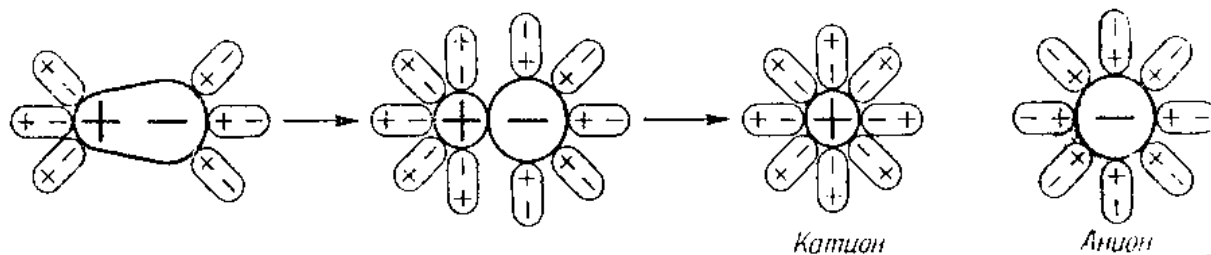


Схема диссоциации электролита с полярной связью в водном растворе

41. Что происходит с электропроводностью раствора при замене полярного растворителя на неполярный?

При замене полярного растворителя на неполярный (или мало полярный) происходит уменьшение электропроводности раствора, вплоть до полного исчезновения, за счет понижения числа ионов в растворе, обусловленного снижением способности вещества к диссоциации. При этом гидратная оболочка ионов меняется на сольватную, состоящую из молекул неполярного растворителя. Поэтому электропроводность водных и спиртовых растворов одного и того же вещества при одной и той же концентрации будет различной.

42. Какие существуют количественные характеристики диссоциации?

Процесс диссоциации количественно характеризуется *степенью диссоциации*. *Степень диссоциации* (α) – это отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу молекул растворенного вещества. Например, если из 100 молекул растворенного вещества 73 распадаются на ионы, то степень диссоциации вещества равна: $\alpha = 73/100 = 0,73$ или 73%.

Так как электролитическая диссоциация – процесс обратимый, то он может характеризоваться *константой равновесия* K_p . Для характеристики слабых электролитов применяют величину, называемую *константой диссоциации*. Например, для уксусной кислоты:

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

Константа характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем больше значение константы диссоциации, тем легче электролит распадается на ионы, тем больше ионов в растворе и тем сильнее электролит.

43. Какие типы классификации электролитов известны?

По способности к диссоциации электролиты условно подразделяют на три типа: сильные, средние и слабые. Электролиты, которые в растворе существуют преимущественно в виде ионов, принято называть *сильными* ($\alpha > 30\%$). Электролиты, которые в растворенном состоянии находятся частично в виде молекул и частично в виде ионов, называют *слабыми* ($\alpha < 3\%$) и *средними* ($3\% \leq \alpha \leq 30\%$).

Для *сильных* электролитов найденное значение степени диссоциации всегда меньше 100%, хотя согласно современным представлениям сильные

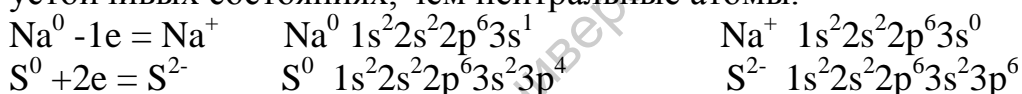
электролиты в водных растворах полностью диссоциированы на ионы. Этот факт объясняется электростатическим взаимодействием между ионами. Экспериментально определяемая степень диссоциации сильных электролитов является *кажущейся*. При разбавлении раствора сильного электролита водой кажущаяся степень диссоциации возрастает.

По величине константы диссоциации: чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее электролит; чем меньше – тем слабее электролит.

По числу частиц – ионов, образующихся в растворе при диссоциации, выделяют несколько типов электролитов: тип 1:1; тип 1:2 или 2:1; 1:3 или 3:1; 1:4 или 4:1. Ионы одного заряда обладают примерно одинаковой подвижностью. Подвижности катионов и анионов, имеющих равные по величине, хотя и противоположные по знаку заряды, также различаются мало.

44. Чем обусловлено различие в свойствах атомов и ионов?

Ионы по физическим и химическим свойствам отличаются от нейтральных атомов, из которых они образовались. Различные свойства атомов и ионов одного и того же элемента объясняются разным электронным строением этих частиц. Химические свойства металлов определяются валентными электронами, которые атомы металлов легко отдают, и переходят в положительно заряженные ионы. Атомы неметаллов легко присоединяют электроны и переходят в анионы. Ионы находятся в более устойчивых состояниях, чем нейтральные атомы.



45. Какое явление называют изоморфизмом?

Изоморфизм – это способность различных ионов замещать друг друга в узлах кристаллической решетки.

«Изоморфные» разновалентные ионы (с различием в величине радиусов не более 10–15%):

Ряд одновалентных катионов

Катион	Li ⁺	Cu ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Tl ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
r, Å	0,68	0,94	0,98	1,13	1,33	1,40	1,49	1,49	1,65

Ряд двухвалентных катионов

Катион	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cd ²⁺
r, Å	0,34	0,74	0,74	0,78	0,80	0,80	0,83	0,91	0,99

Катион	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Ra ²⁺
r, Å	1,04	1,26	1,26	1,38	1,44

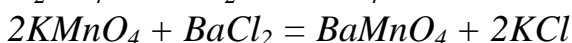
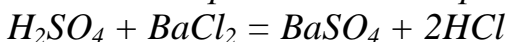
Ряд трехвалентных катионов

Катион	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	РЗЭ ³⁺ и Y ³⁺
r, Å	0,68	0,94	0,98	1,13

Группы изоморфных ионов отделены друг от друга двойной чертой. Аналогичные изоморфные ряда известны для анионов.

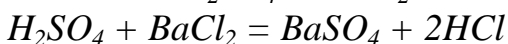
Изоморфизм наглядно проявляется при выполнении следующего эксперимента: в химический стакан емкостью 50 мл налить раствор перманганата калия, серной кислоты, затем раствор хлорида бария. В другой стакан налить раствор серной кислоты, добавить раствор хлорида бария и прилить раствор перманганата калия. Прделанные опыты отличаются порядком сливания реагирующих растворов, и следовательно, протекающими при этом превращениями:

I стакан: порядок сливания растворов - $KMnO_4$, H_2SO_4 , $BaCl_2$.



Две соли $BaSO_4$ и $BaMnO_4$ формируются одновременно, имеют химическую структуру одного типа и образуют кристаллы одной формы с мало различающимися размерами кристаллической решетки, т.к. ионы MnO_4^- (2.40 \AA) и SO_4^{2-} (2.30 \AA) являются изоморфными.

II стакан: $H_2SO_4 + BaCl_2$ и затем $KMnO_4$



Формируется кристаллическая решетка индивидуального вещества $BaSO_4$, вводимый после этого $KMnO_4$ не принимает участия в формировании кристаллической решетки, он может лишь адсорбироваться на поверхности осадка сульфата бария.

Доказать наблюдаемое явление изоморфного соосаждения с образование твердого раствора перманганата калия в сульфате бария, можно, добавив в оба стакана раствор сульфита натрия до обесцвечивания раствора перманганата калия. Избыток перманганата калия реагирует с сульфитом натрия:

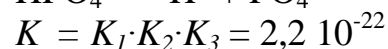
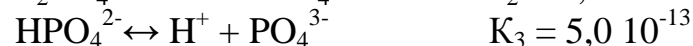
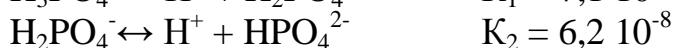
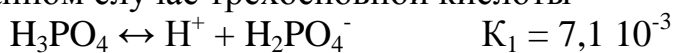


В первом стакане, где перманганат калия соосадились изоморфно, осадок сульфата бария окрашен в розовый цвет.

Во втором же стакане, где перманганат калия мог адсорбироваться на поверхности, осадок сульфата бария белый.

46. Как взаимосвязаны ступенчатые константы диссоциации с общей константой?

Общая константа диссоциации равна произведению ступенчатых констант: $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$, где K – общая константа диссоциации слабого электролита, в данном случае трехосновной кислоты



47. Какие факторы влияют на величину степени диссоциации?

Степень диссоциации зависит от:

- природы растворенного вещества и растворителя (степень диссоциации веществ увеличивается с ростом полярности химической связи

и с возрастанием диэлектрической проницаемости и полярности растворителя);

- концентрации раствора (чем меньше концентрация растворенного вещества, тем больше степень диссоциации, т.к. увеличиваются расстояния между ионами в растворе, и уменьшается возможность их соединения в молекулы);

[Демонстрационный опыт 6 - Зависимость электропроводности растворов от концентрации](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

- температуры (при повышении температуры степень диссоциации, как правило, увеличивается);

[Демонстрационный опыт 7 - Изменение диссоциации электролитов при различной температуре](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

- наличия одноименного иона (уменьшение степени диссоциации).

Для определения степени диссоциации вещества необходимо знать число частиц, образующихся при его диссоциации в растворе. Это число может быть определено измерением свойств, зависящих от числа частиц в растворе (*коллигативных свойств*).

Экспериментально найденные количественные характеристики коллигативных свойств раствора электролита больше, чем вычисленные для того же раствора по его молярной концентрации в предположении отсутствия диссоциации. Число, показывающее, во сколько раз экспериментально измеренное свойство больше вычисленного, называется *изотоническим коэффициентом*, его обозначают буквой i :

$$i = \frac{\Delta p_{\text{экс.}}}{\Delta p_{\text{выч.}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.экс.}}}{\Delta t_{\text{кип.выч.}}} = \frac{\Delta t_{\text{кр.экс.}}}{\Delta t_{\text{кр.выч.}}} = \frac{P_{\text{осм.экс.}}}{P_{\text{осм.выч.}}}$$
$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где n – число ионов, образующихся при диссоциации, α – степень диссоциации электролита. Это соотношение позволяет вычислить степень диссоциации по известной формуле соединения и экспериментально определенному изотоническому коэффициенту.

48. От чего зависит величина константы диссоциации?

Константа диссоциации *зависит от природы электролита и растворителя, от температуры.*

В отличие от степени диссоциации константа диссоциации *не зависит от концентрации* раствора. Это позволяет вывести математическую зависимость между константой и степенью диссоциации. Обозначим общую молярную концентрацию вещества в растворе через C . Учитывая, что α – это доля распавшихся на ионы молекул, концентрация ионов в растворе уксусной кислоты равна $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C$. Тогда концентрация недиссоциированных молекул равна $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C \cdot (1 - \alpha)$. В соответствии с ЭТИМ

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

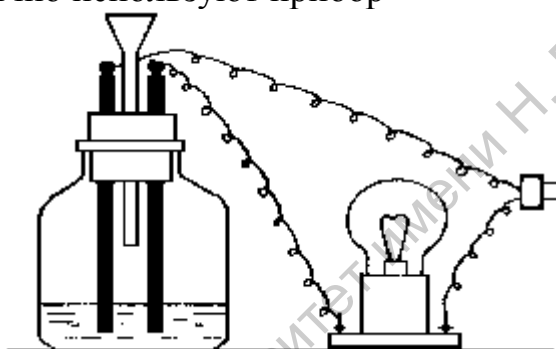
Это выражение называется законом разбавления Оствальда. Для очень слабых электролитов $\alpha \approx 0$, $K = C \cdot \alpha^2$ или

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Часто применяют показатель константы $pK = -\lg K$. Для сильных кислот и оснований величины pK отрицательные, для слабых – положительные величины. Причем, величина pK_a увеличивается с ослаблением кислотности. Например, серная кислота H_2SO_4 , $K = 10^3$, $pK = -3$; уксусная кислота CH_3COOH , $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4,75$; хлорноватистая кислота $HCIO$, $K = 2,9 \cdot 10^{-8}$, $pK = 7,3$.

49. Можно ли использовать явление электропроводности для оценки силы электролита?

Для этой цели обычно используют прибор

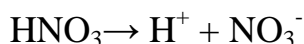
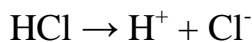


для визуальной оценки электропроводности растворов по интенсивности свечения лампы накаливания. В исследуемые растворы опускают электроды, включают прибор в электрическую сеть и оценивают интенсивность свечения лампочки (после каждого раствора промывают электроды дистиллированной водой).

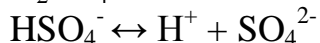
Малая интенсивность свечения свидетельствует о том, что исследуемый раствор является слабым электролитом и наоборот.

50. Как происходит диссоциация кислот?

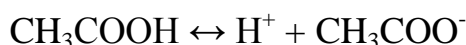
Сильные одноосновные кислоты диссоциируют практически необратимо:



Сильные многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато: по первой ступени необратимо, по остальным – обратимо:

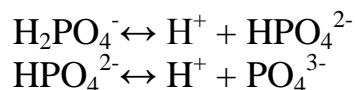


Слабые одноосновные кислоты и кислоты средней силы диссоциируют обратимо:



Многоосновные кислоты средней силы диссоциируют ступенчато и по всем ступеням обратимо:





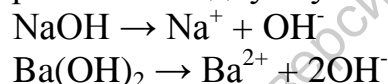
Число ступеней диссоциации равно *основности* кислоты. Константа диссоциации резко уменьшается при переходе от одной ступени к другой. Это означает, что в растворе больше всего ионов, образованных по первой ступени ($K_1 > K_2 > K_3$). Такой характер изменения констант диссоциации можно объяснить электростатическим притяжением на основе закона Кулона. Энергия ионизации минимальна, когда ион отрывается от нейтральной молекулы электролита. Отрыв иона на каждой следующей ступени диссоциации требует возрастающей энергии, т.к. удаление иона происходит от частицы, заряд которой на последующих ступенях становится больше. Общая константа диссоциации равна произведению ступенчатых констант: $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$, где K – общая константа диссоциации кислоты (Приложение 1).

51. Как доказать наличие катионов водорода в растворе?

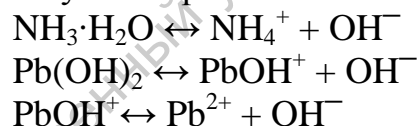
Кислотные свойства соединений обусловлены наличием в растворе катионов водорода H^+ . Изменение окраски лакмуса фиолетового (или другого кислотно-основного индикатора) доказывает наличие катионов водорода в растворе.

52. Как происходит диссоциация основных гидроксидов?

Сильные одно- и двухкислотные основания (щелочи) диссоциируют практически необратимо и в одну ступень:



Слабые одно- и многокислотные основания диссоциируют обратимо и ступенчато, число ступеней равно кислотности основания (числу групп OH):



Общая константа диссоциации оснований равна произведению ступенчатых констант: $K = K_1 \cdot K_2$, где K – общая константа диссоциации основания. Основные свойства соединений обусловлены наличием в растворе анионов OH^- , в присутствии которых происходит изменение окраски индикатора фенолфталеина от бесцветной на малиновую.

С увеличением заряда иона металла сила основания резко уменьшается: NaOH ($K = 5,9$); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($K_2 = 4,0 \cdot 10^{-2}$); $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($K_3 = 1,4 \cdot 10^{-9}$)

Отметим еще одну закономерность гидроксидов: с увеличением степени окисления элемента в ряду его гидроксидов основные свойства ослабевают, а кислотные усиливаются:

$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Основание средней силы
$\text{Mn}(\text{OH})_3$	Слабое основание
$\text{Mn}(\text{OH})_4$	Амфотерное соединение
H_2MnO_4	Кислота сильная
HMnO_4	Кислота очень сильная

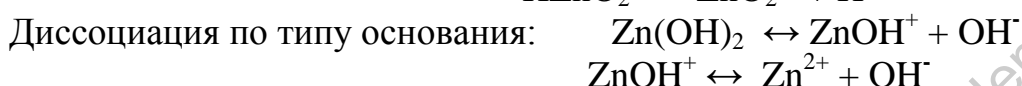
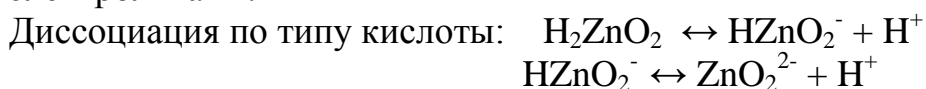
53. Как доказать наличие анионов OH^- в растворе?

Основные свойства соединений обусловлены наличием в растворе OH^- ионов. Изменение окраски индикатора фенолфталеина (или другого кислотно-основного индикатора) доказывает наличие этих анионов в растворе.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

54. Как происходит диссоциация амфотерных гидроксидов?

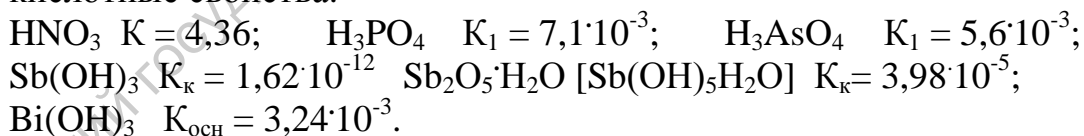
Амфотерные гидроксиды – электролиты, образующие при диссоциации в водном растворе одновременно катиона H^+ и анионы OH^- , т.е диссоциация происходит как по типу кислоты, так и основания. В амфотерных гидроксидах прочность химических связей $Me - O$ и $O - H$ почти одинакова, поэтому в водных растворах эти связи разрываются одновременно с образованием катионов H^+ и анионов OH^- . Диссоциация протекает ступенчато и обратимо, т.к. все амфотерные гидроксиды являются слабыми электролитами.



55. Характеристика силы оксокислот и оснований по таблице Д.И.Менделеева.

Все основания и оксокислоты (кислородсодержащие кислоты) можно рассматривать как основные и кислотные гидроксиды. С точки зрения теории электролитической диссоциации отнесение гидроксида к основанию или кислоте зависит от характера его диссоциации в водном растворе. Характер диссоциации гидроксида зависит от полярности связи $\Delta - O$ и $O - H$. Полярность связи зависит от разности электроотрицательностей атомов ее образующих. Зная электроотрицательность атомов, можно легко определить, какая из связей более полярна, а следовательно, и установить какими свойствами обладает данный гидроксид. В периодах слева направо полярность связи $\Delta - O$ резко падает, так как резко уменьшается разность в электроотрицательностях атомов, поэтому слева направо происходит увеличение кислотных свойств гидроксидов и уменьшение основных свойств гидроксидов.

В главных подгруппах сверху вниз увеличивается полярность связи $\Delta - O$ и, следовательно, увеличиваются основные свойства и уменьшаются кислотные свойства:



С точки зрения строения атома тип диссоциации, а, следовательно, и тип гидроксида. зависит от заряда иона элемента, образующего гидроксид, и его радиуса: *сила оснований растет с уменьшением положительного заряда иона и увеличением его радиуса, а сила кислот – в противоположном направлении.*

Можно воспользоваться и количественными характеристиками - рассмотрим гидроксиды элементов III периода:

NaOH	$NaOH = Na^+ + OH^-$	$K = 5,9$
$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg(OH)^+ + OH^-$ $Mg(OH)^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + OH^-$	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$

Al(OH)_3	$\text{Al(OH)}_3 \leftrightarrow \text{Al(OH)}_2^+ + \text{OH}^-$ $\text{Al(OH)}_2^+ \leftrightarrow \text{Al(OH)}^{2+} + \text{OH}^-$ $\text{Al(OH)}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	$K_1 = 8,3 \cdot 10^{-9}$ $K_2 = 2,1 \cdot 10^{-9}$ $K_3 = 1,0 \cdot 10^{-9}$
H_4SiO_4	$\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$ $\text{H}_3\text{SiO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSiO}_4^{3-}$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$ $K_3 = 2,0 \cdot 10^{-14}$
H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$K_1 = 10^3$ $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}$
HClO_4	$\text{HClO}_4 = \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	$K = 10^8$

Константы диссоциации основных и кислотных гидроксидов по периоду слева направо изменяются следующим образом: в начале периода располагаются элементы, образующие гидроксиды с ярко выраженными основными свойствами; затем гидроксиды со слабыми основными свойствами, амфотерные и затем кислотные, свойства которых увеличиваются по периоду.

Сила кислородсодержащих кислот зависит от строения их молекул. Формулу кислородсодержащих кислот можно в общем виде записать: $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$, учитывая, что в молекулах имеются связи $\text{Э} - \text{O} - \text{H}$ и $\text{Э}=\text{O}$. Сила кислот не зависит от их основности – числа групп OH (числа n). Но сила кислот существенно зависит от числа не связанных в *ОН-группы* атомов кислорода (т.е. числа m). По первой ступени диссоциации кислоты типа $\text{Э}(\text{OH})_n$ относятся к очень слабым, типа $\text{ЭO}(\text{OH})_n$ – к слабым, типа $\text{ЭO}_2(\text{OH})_n$ – к сильным, типа $\text{ЭO}_3(\text{OH})_n$ – к очень сильным.

Классификация кислородсодержащих кислот по силе (по первой ступени диссоциации)

Тип кислоты	Кислота	Константа диссоциации	Сила кислоты
$\text{Э}(\text{OH})_n$	HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$	Очень слабые
	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	
	H_4SiO_4	$2,0 \cdot 10^{-10}$	
	H_6TeO_6	$2,0 \cdot 10^{-8}$	
$\text{ЭO}(\text{OH})_n$	HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-8}$	Слабые
	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	
	H_2CO_3	$1,32 \cdot 10^{-4}$	
	H_2SO_3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	
	H_3PO_4	$7,25 \cdot 10^{-3}$	
	H_5IO_6	$3,1 \cdot 10^{-2}$	
$\text{ЭO}_2(\text{OH})_n$	HNO_3	$4,36 \cdot 10$	Сильные

	HClO ₃	10 ³	
	H ₂ MnO ₄	10 ⁻¹	
	H ₂ SO ₄	1 · 10 ³	
ЭO ₃ (OH) _n	HClO ₄	10 ⁸	Очень сильные
	HMnO ₄	10 ⁸	

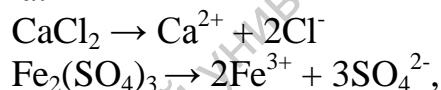
Резкое возрастание силы кислот с увеличением *m* можно объяснить оттягиванием электронной плотности от связи O – H на связь Э = O. Это приводит к снижению прочности связи O – H, облегчению ее разрыва с отщеплением иона H⁺.

56. Чем определяется сила бескислородных кислот?

Сила бескислородных кислот определяется электроотрицательностью атома водорода H и связанного с ним элемента, а также поляризуемостью связи H – Э, которая возрастает с ростом радиуса атома элемента Э. В соответствии с этим галогеноводородные кислоты HCl, HBr, HI – сильные кислоты, причем рК уменьшается от HCl к HI, т.е. сила кислот увеличивается. HF – слабая кислота. H₂S в водном растворе представляет собой слабую кислоту, NH₃ в обычных условиях не проявляет кислотных свойств.

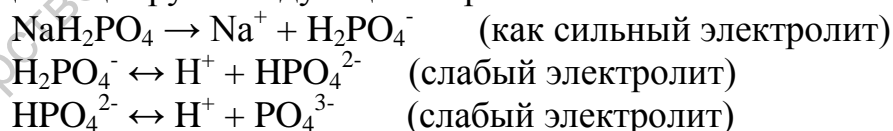
57. Как происходит диссоциация солей?

Средние соли – сильные электролиты, диссоциируют практически полностью и при этом образуются катионы металла (или аммония) и анионы кислотного остатка:



наличие которых можно определить с помощью качественных реакций.

Кислые соли диссоциируют ступенчато. Например, дигидрофосфат натрия NaH₂PO₄ диссоциирует следующим образом:



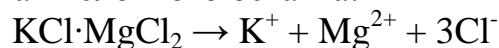
В результате диссоциации кислых солей образуются два типа катионов: катионы металла и водорода. Следовательно, кислые соли проявляют двойственные свойства: свойства солей и кислот.

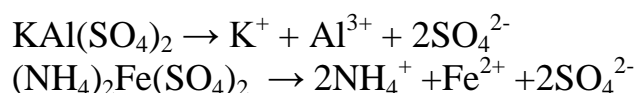
Диссоциацию *основной соли* можно рассмотреть на примере гидроксохлорида магния:



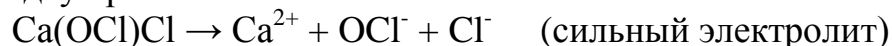
При диссоциации основных солей всегда образуются два типа анионов: анион кислотного остатка и гидроксид-ион. Основные соли проявляют свойства солей и оснований.

Двойные соли диссоциируют в водном растворе *полностью и необратимо* с образованием двух катионов различных металлов (или катиона аммония) и аниона кислотного остатка:

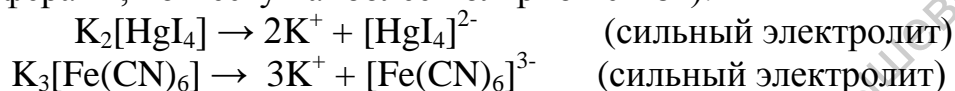




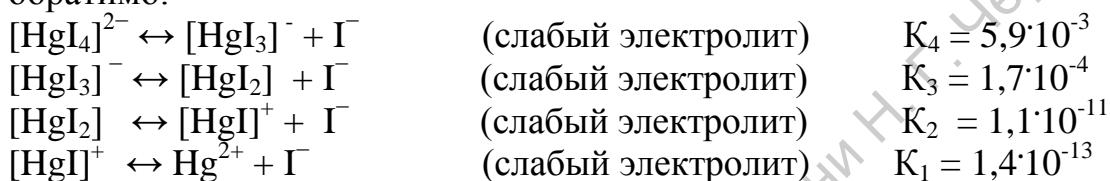
Смешанные соли образуют при диссоциации в водном растворе катионы металла и анионы двух различных кислот:



Комплексные соли – электролиты, которые при диссоциации образуют комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе (разрыв химической связи происходит между внешней и внутренней сферами, по месту наиболее полярной связи):



Комплексные ионы – слабые электролиты, диссоциируют ступенчато и обратимо:



Такая форма записи процесса диссоциации комплексного иона является упрощенной. Каждой ступени диссоциации соответствует константа диссоциации, которую называют ступенчатой константой нестойкости. Произведение ступенчатых констант нестойкости является константой и называется общей константой нестойкости комплекса $K_{\text{нест}} = K_4 K_3 K_2 K_1 = 1,5 \cdot 10^{-30}$. Величину обратную константе нестойкости называют константой устойчивости: $K_{\text{уст}} = 1 / K_{\text{нест}} = 1 / 1,5 \cdot 10^{-30} = 6,7 \cdot 10^{29}$. Чем меньшую склонность к диссоциации проявляет комплексный ион, тем больше его прочность и больше величина константы устойчивости.

По характеру заряда комплексного иона различают катионные ($[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$), анионные ($[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$) и нейтральные ($[\text{Fe(H}_2\text{O)}_3(\text{SCN})_3]$) комплексы. Нейтральные комплексы являются неэлектролитами.

58. Как использовать полученные знания при решении задач?

Пример 11. Как изменится степень диссоциации уксусной кислоты при добавлении к ее раствору ацетата натрия?

Решение: Уксусная кислота – слабый электролит, диссоциация обратимая: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Введение в равновесную систему сильного электролита CH_3COONa увеличивает концентрацию ионов CH_3COO^- (продукта реакции диссоциации), т.к. ацетат натрия – сильный электролит и полностью распадается на ионы:



что в соответствии с принципом Ле Шателье приводит к значительному сдвигу равновесия диссоциации влево, т.е. к уменьшению степени диссоциации.

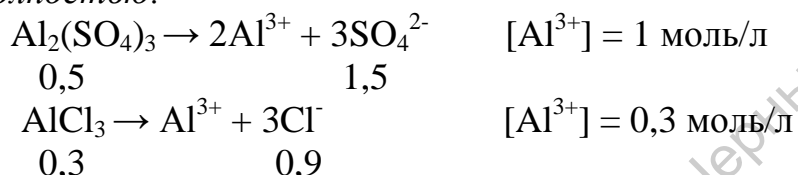
Пример 12. Степень диссоциации сульфита калия в водном растворе с концентрацией 0,6 моль/л равна 0,83. Чему равна концентрация ионов калия в этом растворе?

Решение: $K_2SO_3 \rightarrow 2K^+ + SO_3^{2-}$

В соответствии с уравнением диссоциации: $[K^+] = 2 \cdot C_{K_2SO_3} \cdot \alpha = 2 \cdot 0,83 \cdot 0,6 \approx 1$ моль/л.

Пример 13. В воде растворили сульфат и хлорид алюминия. Количественный анализ показал, что концентрация хлорид-ионов в растворе 0,9 моль/л, а сульфат-ионов – 1,5 моль/л. Рассчитайте концентрацию ионов алюминия в растворе.

Решение: Сульфат и хлорид алюминия – сильные электролиты и диссоциируют полностью:



Используя уравнение диссоциации, находим концентрацию ионов Al^{3+} , образующихся при диссоциации каждой соли. Общая концентрация ионов алюминия в растворе составляет 1,3 моль/л.

59. Как происходит диссоциация воды?

Вода – слабый электролит, в малой степени молекулы воды диссоциируют в соответствии с уравнением:



или упрощенно:



Из уравнения следует, что в воде присутствуют катионы водорода и анионы гидроксид-ионов в строго эквивалентных количествах, следовательно, можно найти константу равновесия. Константа ионизации воды может быть определена по электропроводности $K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 2 \cdot 10^{-16}$ (при 25°C), из значения

константы ионизации следует, что вода диссоциирует в очень малой степени.

Поскольку вода – слабый электролит, то концентрация недиссоциированных молекул может быть принята равной общему количеству молекул воды в 1 л, т. е. $[H_2O] = m/M = 1000/18 = 55,49$ моль/л. Тогда $K_w[H_2O] = [H^+][OH^-]$, или $[H^+][OH^-] = 2 \cdot 10^{-16} \cdot 55,49 = 1 \cdot 10^{-14}$. Величина $[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$ называется *ионным произведением воды*. Это произведение, согласно закону действия масс является константой, не зависит от концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов и постоянно при данной температуре.

В нейтральном растворе концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов равны:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w \cdot [H_2O]} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В кислой среде $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $[H^+] > [OH^-]$, в щелочной среде $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и $[H^+] < [OH^-]$.

Для характеристики среды обычно пользуются не концентрациями $[H^+]$ или $[OH^-]$, а отрицательным десятичным логарифмом концентрации ионов, обозначаемыми символами pH или pOH :

$$pH = -\lg[H^+] \quad pOH = -\lg[OH^-]$$

Величина, обозначаемая pH , называется *водородным показателем*, а pOH - *гидроксильным показателем*.

60. Как связаны между собой водородный и гидроксильный показатели?

Так как $[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ и $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$, то для водных растворов $pH + pOH = 14$. Для нейтральных растворов $pH = 7$, для кислых – $pH < 7$, для щелочных – $pH > 7$.

61. Как можно установить характер среды растворов?

Характер среды – кислотный или щелочной – устанавливают с помощью кислотно-основных индикаторов:

Индикатор	Интервал pH изменения окраски	Среда		
		кислая	нейтральная	щелочная
Лакмус	5,0 – 8,0	красный	фиолетовый	синий
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,0	розовый	оранжевый	желтый
Фенолфталеин	8,2 – 10,0	бесцветный	бесцветный	малиновый

Для приближенного определения pH раствора пользуются универсальной индикаторной бумагой, пропитанной смесью нескольких индикаторов с различными областями перехода. На прилагаемой к ней цветной шкале указано, при каких значениях pH индикаторная бумага окрашивается в тот или иной цвет. На полоску индикаторной бумаги наносят исследуемый раствор и сравнивают окраску влажного пятна со стандартной шкалой.

62. Какие вещества называют кислотно-основными индикаторами?

Индикаторы – вещества, которые обратимо изменяют окраску в зависимости от pH раствора. Эти вещества представляют собой слабые кислоты и основания и отличаются тем, что их молекулярной форме присуща окраска, не совпадающая с окраской их ионной формы. Если условной представить формулу индикатора, который является слабой кислотой в виде $HInd$, то в растворе существует равновесие:



В кислом растворе ионы Ind^- связываются с ионами H^+ с образованием $HInd$ и наблюдается окраска, присущая $HInd$. При добавлении к раствору основания концентрация катионов H^+ уменьшается, и наблюдается окраска, характерная для ионной формы Ind^- . Для каждого индикатора существует диапазон pH, в котором наблюдается изменение окраски.

В повседневной жизни мы встречаемся с природным кислотно-основным индикатором – чаем. Заваривая чай, получаем красивый интенсивно окрашенный раствор. Очень часто для улучшения вкусовых ощущений добавляем лимон. Однако при этом интенсивность окраски чая уменьшается. А при добавлении гидрокарбоната натрия – увеличивается, без улучшения вкусовых качеств.

[Демонстрационный опыт 8 - Действие кислот на индикаторы](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

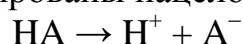
[Демонстрационный опыт 9 - Действие щелочей на индикаторы](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

63. Как изменяется концентрация гидроксид-ионов OH^- в растворе, если рН увеличивается на 3 единицы?

Изменение рН на единицу соответствует изменению концентрации водородных ионов в 10 раз. При увеличении рН раствора концентрация гидроксид-ионов увеличивается в 1000 раз.

64. Каков алгоритм вычисления рН растворов сильных кислот и оснований?

В разбавленных водных растворах (10^{-2} – 10^{-5} моль/л) сильные одноосновные кислоты диссоциированы нацело:



равновесие полностью смещено вправо (\rightarrow) и концентрация ионов H^+ равна концентрации аниона A^- : $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$. Диссоциацией воды в растворе можно пренебречь, т. к. концентрация $[\text{H}^+]$, образующихся при диссоциации H_2O на несколько порядков ниже концентрации иона $[\text{H}^+]$, образующихся при диссоциации сильной кислоты:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = C_{\text{HA}} \quad \text{pH} = -\lg C_{\text{HA}}$$

Следовательно, концентрация $[\text{H}^+]$ (ионов водорода) в растворах одноосновных сильных кислот равна исходной концентрации кислоты. Для однокислотных сильных оснований по аналогии с растворами сильных кислот можно считать, что $[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}}$. Отсюда

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{осн}}$$

Концентрация $[\text{OH}^-]$ в растворах сильных однокислотных оснований равна исходной концентрации щелочи.

Пример 14. Молярная концентрация хлороводородной кислоты равна $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте значения рН и рОН раствора.

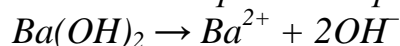
Решение. *HCl* - сильный электролит, $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.
 $[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $\text{pH} = -\lg(10^{-5}) = 5$, $\text{pOH} = 14 - 5 = 9$.

Пример 15. рН в растворе NaOH равен 12. Рассчитайте концентрацию основания.

Решение. *NaOH* – сильный электролит, $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
 $\text{pOH} = 14 - 12 = 2$, $-\lg[\text{OH}^-] = 2$; $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Концентрация основания составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Пример 16. Определите концентрацию ионов водорода в 0,01 моль/л растворе гидроксида бария, в котором степень диссоциации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ равна 1.

Решение. *Гидроксид бария диссоциирует по схеме*



Учитывая, что $\alpha = 1$, $[\text{OH}^-] = 2[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 2 \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{H}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Пример 17. Считая диссоциацию щелочи полной, определите рН раствора, 1 л которого содержит 4г NaOH.

Решение. $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, $\nu(\text{NaOH}) = m/M = 4/40 = 0,1$ моль,

$C_{NaOH} = v(NaOH)/V(p-pa) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$, $[OH^-] = C_{NaOH} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$,
тогда $pOH = 1$, а $pH = 14 - 1 = 13$.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

65. Термодинамика растворения сильных электролитов.

Химическая сущность образования растворов сильных электролитов состоит в разрушении кристаллических ионных решеток и образовании гидратированных ионов, равномерно распределенных в объеме растворителя. Кристаллы сильных электролитов и гидратированные катионы и анионы имеют собственные термодинамические характеристики:

$$\Delta G^0_{\text{растворения}} = \Delta H^0_{\text{растворения}} - T\Delta S^0_{\text{растворения}}$$

$\Delta G^0_{\text{растворения}} = -RT \ln K$, где K – константа равновесия для обратимого процесса растворения.

Термодинамические характеристики для некоторых сильных электролитов (25⁰С)

Реакция	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль К	$-T\Delta S^0$, кДж/моль
$\text{NaCl(к)} \leftrightarrow \text{Na}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	-8,98	3,75	42,72	-12,73
$\text{NaNO}_3(\text{к}) \leftrightarrow \text{Na}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	-7,42	19,02	88,72	-26,44
$\text{AgNO}_3(\text{к}) \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	-0,79	22,89	79,46	-23,68
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \leftrightarrow 2\text{Na}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	2,81	76,54	247,42	-73,73
$\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{к}) \cdot 12\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Na}^+(\text{р}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{р}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	14,49	-62,78	-259,30	77,27
$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{к}) \leftrightarrow \text{K}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	6,81	20,09	44,56	-13,28
$\text{MgSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	8,16	12,18	13,5	-4,02
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	22,45	-2,48	-83,66	24,93
$\text{BaSO}_4(\text{к}) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	56,94	25,59	-105,2	31,35
$\text{AgCl}(\text{к}) \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	55,35	65,46	33,9	-10,11

Растворимость указанных веществ существенно различается. Анализ этой таблицы позволяет сделать следующие выводы: высокая растворимость обусловлена значительным отрицательным вкладом $-T\Delta S^0$, который и определяет или отрицательное, или небольшое положительное значение $\Delta G^0_{\text{растворения}}$. Лишь изредка высокая растворимость сопровождается экзотермическим эффектом растворения. Это относится к солям, образующим кристаллогидраты. Низкая растворимость связана со значительным эндотермическим эффектом в сочетании с умеренным энтропийным вкладом, знак которого мало влияет на положительную величину ΔG^0 .

При повышении температуры растворимость солей, $\Delta H^0_{\text{растворения}}$ которых больше нуля ($\Delta H^0 > 0$) увеличивается в соответствии с принципом Ле Шателье. Растворение NaCl процесс с небольшим эндотермическим

эффектом, поэтому его растворимость слабо зависит от температуры. При повышении температуры растворимость солей, $\Delta H^0_{\text{растворения}}$ которых меньше нуля ($\Delta H^0 < 0$) уменьшается.

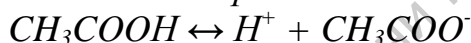
66. Каков алгоритм вычисления рН растворов слабых кислот и оснований?

Для очень разбавленных растворов сильных кислот ($C_{\text{НА}} < 10^{-5}$ моль/л) этот способ вычисления концентрации ионов водорода *неприменим*, т.к. концентрации $[H^+]$, образующихся в процессах диссоциации кислоты и воды, становятся соизмеримыми, и для нахождения точной концентрации ионов $[H^+]$ необходимо учитывать оба процесса.

Концентрация ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе слабых электролитов определяют по уравнению Оствальда: $[H^+] = \alpha \cdot C$, где $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$.

Пример 18. Молярная концентрация раствора CH_3COOH равна 0,1 моль/л. Определите значения рН и рОН раствора.

Решение. CH_3COOH – слабый электролит



Для расчета $[H^+]$ необходимо знать степень диссоциации CH_3COOH в растворе заданной концентрации. Для этого используем табличное значение константы диссоциации кислоты $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$; $[H^+] = C \cdot \alpha = 0,1 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-3}$;
 $pH = -\lg[H^+] = -\lg(1,3 \cdot 10^{-3}) = 2,9$; $pOH = 14,0 - 2,9 = 11,1$.

Пример 19. Определите концентрацию ионов $[OH^-]$ в 0,01М $NH_3 \cdot H_2O$. Рассчитайте рН этого раствора.

Решение. Гидроксид аммония – слабый электролит и диссоциирует обратимо: $NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$. В соответствии с законом Оствальда степень диссоциации $\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 0,01} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 4,24 \cdot 10^{-2}$. Равновесная концентрация ионов $[OH^-] = \alpha \cdot C = 4,24 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $pOH = -\lg[OH^-] = 3,37$, а $pH = 14,0 - 3,37 = 10,63$

67. Термодинамика диссоциации слабых электролитов.

Диссоциация слабых электролитов в водных растворах почти всегда является слабо эндотермической. ΔH^0 этих реакций имеют небольшие положительные значения. Исключение составляет диссоциация воды, для которой ΔH^0 составляет 55,8 кДж/моль. Этот тепловой эффект наглядно проявляется в ощутимом нагреве растворов при нейтрализации концентрированных растворов кислот концентрированными растворами оснований (в процессе, обратном диссоциации воды). Диссоциация слабых электролитов всегда сопровождается уменьшением энтропии. Это объясняется тем, что в результате диссоциации слабых электролитов образуются гидратированные ионы, гидратные оболочки которых включают в свой состав молекулы воды, которые до этого процесса были свободными, а уменьшение числа частиц в реакции всегда сопровождается падением энтропии.

Термодинамические характеристики диссоциации слабых электролитов в водных растворах (25⁰С)

Реакция	pK	ΔG^0 кДж/моль	ΔH^0 кДж/моль	ΔS^0 Дж/мольК	$-T\Delta S^0$ кДж/моль
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	13,99	79,87	55,81	-80,7	24,06
$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$	4,75	27,16	5,40	-73,0	21,76
$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	6,35	36,27	10,9	-85	25,37
$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	10,36	59,12	15,9	-145	43,22
$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	2,16	12,34	-5,52	-60	17,86
$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	7,20	41,06	1,25	-134	39,81
$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	11,90	67,92	11,9	-188	56,02
$HF \leftrightarrow H^+ + F^-$	3,18	18,15	-7,03	-84	25,18
$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	1,99	11,35	-20,55	-107,1	-31,90
$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$	7,03	40,13	26,94	-44,3	13,19
$AlOH^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$	9,71	55,44	8,71	-156,7	46,73
$FeOH^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + OH^-$	11,51	65,69	29,01	-123,1	36,68
$CdOH^+ \leftrightarrow Cd^{2+} + OH^-$	3,72	21,27	1,01	-68	20,26
$HgOH^+ \leftrightarrow Hg^{2+} + OH^-$	10,42	59,45	25,56	-113,7	33,89

$$\Delta G^0_{\text{растворения}} = -RT \ln K = \Delta H^0_{\text{растворения}} - T\Delta S^0_{\text{растворения}}$$

K – константа равновесия для обратимого процесса растворения.

68. Как можно сместить равновесие ионных реакций?

Смещение химического равновесия происходит при уменьшении концентрации взаимодействующих ионов за счет образования слабых электролитов, малорастворимых или летучих соединений. Химические реакции в растворах электролитов протекают с высокими скоростями и химическое равновесие устанавливается быстро, т.к. большинство ионов обладают высокой реакционной способностью. Смещение равновесия обменных реакций можно смещать в соответствии с принципом Ле Шателье.

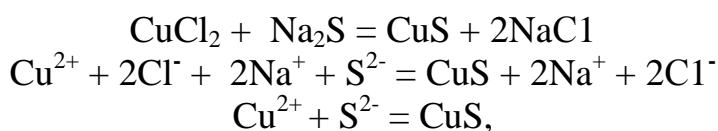
69. Какие ионы могут одновременно находиться в растворе?

Одновременно в растворе могут находиться ионы, которые не образуют слабых электролитов, осадка или газа. Например, ионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} и Br^- . Эти ионы образуют соли: $CuSO_4$, $FeSO_4$, $CuBr_2$ и $FeBr_2$, которые хорошо растворимы в воде (см табл. растворимости).

70. Что показывает сокращенное (краткое) ионное уравнение?

Краткое ионное уравнение указывает на **непосредственное взаимодействие частиц** между собой. Например, укажите вещества (CuO и H_2S ; $CuCl_2$ и Na_2S ; $Cu(OH)_2$ и H_2S ; $CuSO_4$ и PbS), взаимодействие которых соответствует краткому ионному уравнению $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$.

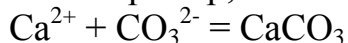
Краткое ионное уравнение соответствует взаимодействию растворов сильных электролитов. В соответствии с этим, в реакцию вступают



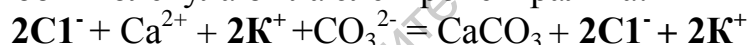
т.к. CuO – оксид, нерастворимый в воде; H_2S – слабый электролит; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – нерастворимое в воде основание; PbS – сульфид, нерастворимый в воде и разбавленных кислотах.

71. Как составить молекулярное уравнение по краткому ионному?

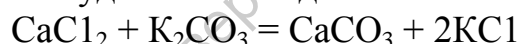
Например, имеется краткое ионное уравнение:



Данное уравнение показывает, что в реакцию вступает растворимая соль кальция и любая растворимая соль угольной кислоты. Обращаемся к таблице растворимости кислот, оснований, солей в воде и находим по ней растворимые соли кальция – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и растворимые карбонаты: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Li_2CO_3 . К краткому ионному уравнению необходимо дописать слева и справа любой анион, образующий растворимую соль кальция, например Cl^- , учитывая, что суммарный отрицательный заряд анионов должен быть по абсолютной величине быть равным заряду катиона Ca^{2+} ; любой катион, образующий растворимую соль с карбонат-ионом, например, K^+ , число катионов должно быть равно 2, чтобы молекула была электронейтральна:



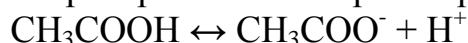
Молекулярное уравнение будет иметь вид:



72. Каково влияние одноименных ионов на диссоциацию слабого электролита?

Если в раствор слабого электролита ввести сильный электролит, имеющий общий (одноименный) ион со слабым электролитом, происходит смещение ионного равновесия, хотя величина константы диссоциации остается неизменной.

В качестве примера рассмотрим равновесие в растворе уксусной кислоты:



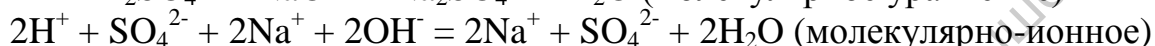
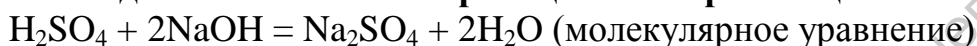
При добавлении индикатора метилового оранжевого окраска раствора розовая. Если в этот раствор ввести небольшое количество ацетата аммония (сильного электролита), то в растворе появляется значительное количество ацетат-ионов CH_3COO^- , что в соответствии с принципом Ле Шателье приводит к смещению равновесия влево, т.е. подавляет диссоциацию уксусной кислоты. Смещение равновесия фиксируется изменением окраски индикатора.

73. Какие растворы называют буферными?

Буферными растворами называют растворы, величина рН которых мало изменяется при добавлении к ним сильных кислот или щелочей, а также при разбавлении. По составу буферные растворы разделяют на два типа: кислотный буфер (слабая кислота и ее соль) и основной буфер (слабое основание и соль этого основания). Количественной мерой устойчивости буферных систем является буферная емкость. Буферной емкостью

называется количество сильной кислоты или сильного основания, которое нужно прибавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу. При разбавлении растворов концентрации обоих компонентов в смеси уменьшаются в одинаковое число раз. Следовательно, величина рН буферных растворов при этом меняется незначительно. Если буферная система не обладает достаточной емкостью, ее можно повысить, увеличив концентрацию обоих компонентов в несколько раз. рН раствора при этом почти не изменяется.

74. Какое взаимодействие называют реакцией нейтрализации?



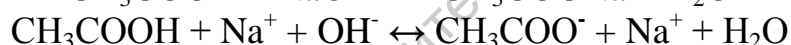
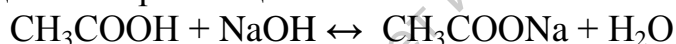
К такому результату приводит реакция между любой сильной кислотой и щелочью (т.е. краткое ионное уравнение показывает, какие частицы непосредственно взаимодействуют между собой).

Величину константы равновесия такого процесса имеет вид:

$$K = 1 / [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 / K_w = 1 \cdot 10^{14}$$

Равновесие практически полностью смещено в сторону образования воды.

Рассмотрим реакцию нейтрализации слабой кислоты сильным основанием:



Учитывая, что концентрация воды в водном растворе практически остается постоянной, константа равновесия данного процесса имеет вид:

$$K = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]$$

Умножим числитель и знаменатель в выражении для константы равновесия на величину $[\text{H}^+]$:

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

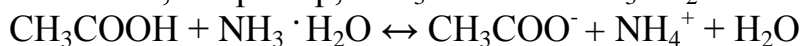
Выделим в этом выражении K_w и $K(\text{CH}_3\text{COOH})$ и тогда выражение для константы равновесия реакции взаимодействия слабой кислоты с сильным основанием приобретает вид:

$$K = K_a / K_w$$

По аналогии можно рассчитать константу равновесия процесса взаимодействия *слабого основания с сильной кислотой*, она имеет вид:

$$K = K_b / K_w$$

Обратимой является реакция нейтрализации *слабого основания слабой кислотой*, например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Выражение константы равновесия для данного процесса можно записать:

$$K = [\text{NH}_4^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

Умножим числитель и знаменатель на величину $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ и получим следующее выражение:

$$K = [\text{NH}_4^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

Полученное выражение позволяет выделить константы K_w , $K(\text{основания})$ и $K(\text{кислоты})$ и получить выражение константы равновесия:

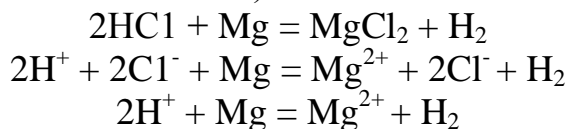
$$K = K_a K_b / K_w$$

[Демонстрационный опыт 10 - Реакция нейтрализации](http://scholl-collection.edu.ru) (scholl-collection.edu.ru)

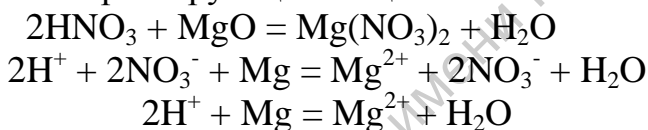
75. Как записать уравнения реакций, характеризующие свойства кислот?

Рассмотрим свойства кислот с точки зрения теории электролитической диссоциации.

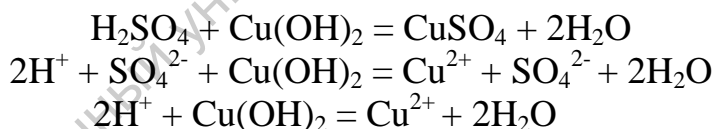
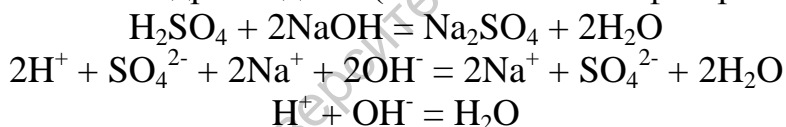
а) взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода (исключение азотная кислота):



б) взаимодействие с основными и амфотерными оксидами – продукт реакции растворимая соль. Если продуктом реакции является труднорастворимая соль, то реакция практически не идет, т.к. на поверхности оксида образуется пленка трудно растворимого вещества и уменьшается площадь соприкосновения реагирующих веществ.

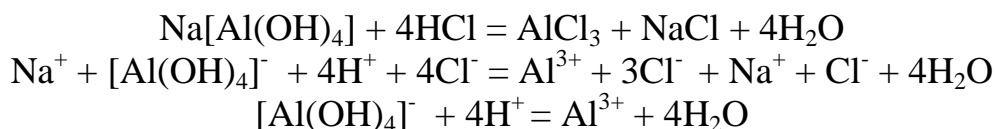
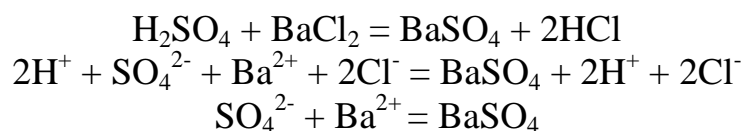
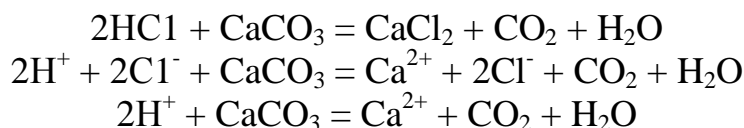


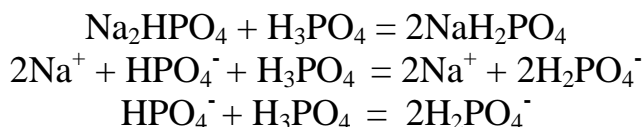
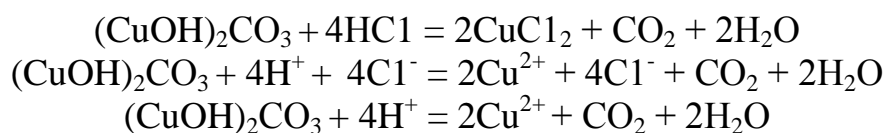
в) взаимодействие с гидроксидами (основными и амфотерными)



Если продуктом реакции является труднорастворимая соль, то реакция практически не идет, т.к. на поверхности нерастворимого гидроксида образуется пленка трудно растворимого вещества и уменьшается площадь соприкосновения реагирующих веществ.

г) взаимодействие с солями, если образуется слабый электролит (газ, осадок)

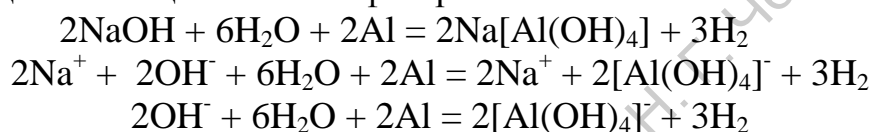




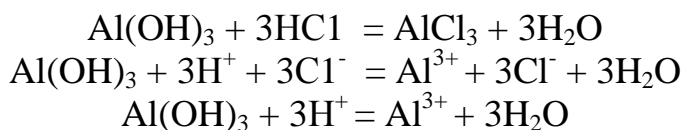
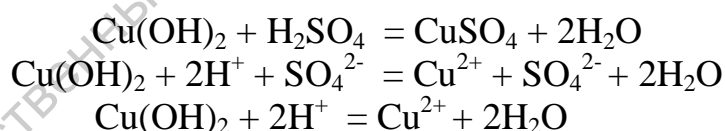
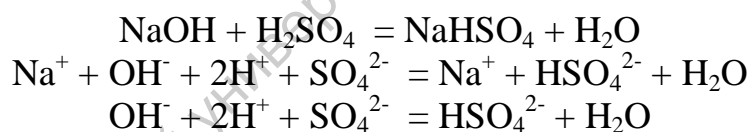
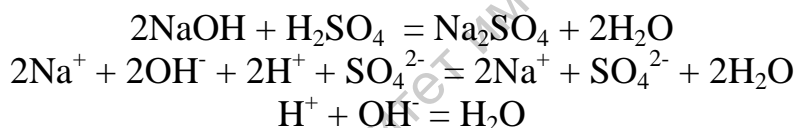
76. Как составить уравнения реакций, характеризующие свойства оснований?

Свойства основных и амфотерных гидроксидов с точки зрения теории электролитической диссоциации:

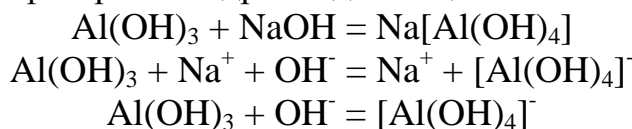
а) взаимодействие щелочей с амфотерными металлами



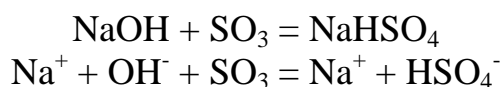
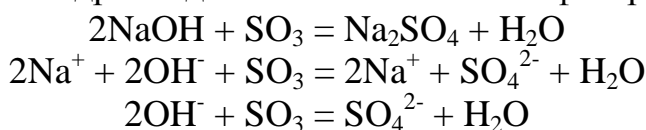
б) взаимодействие гидроксидов (растворимых, нерастворимых, амфотерных) с кислотами

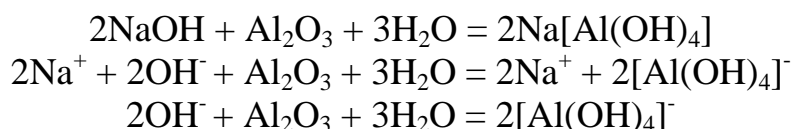
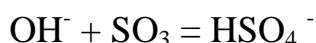


в) растворение амфотерных гидроксидов в щелочах

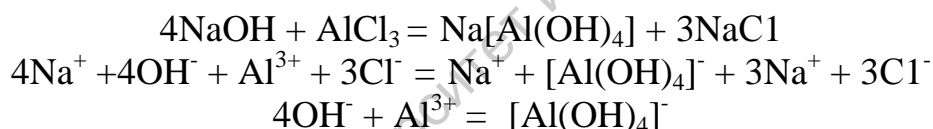
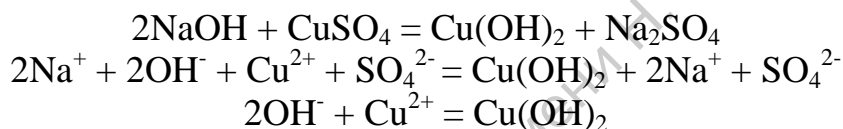
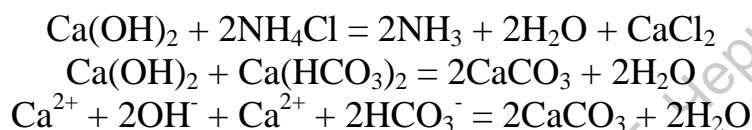
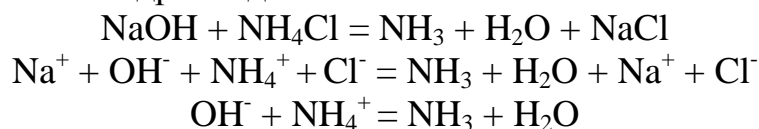


г) взаимодействие гидроксидов с кислотными и амфотерными оксидами





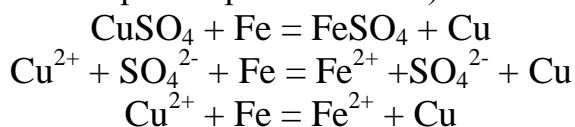
д) взаимодействие гидроксидов с солями



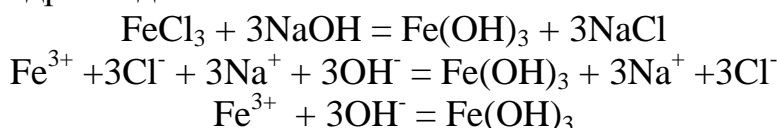
77. Как составить уравнения реакций, характеризующие свойства солей?

Средние соли: основная часть средних солей в растворе существует в виде ионов, поэтому их свойства обусловлены свойствами присутствующих в растворе катионов и анионов.

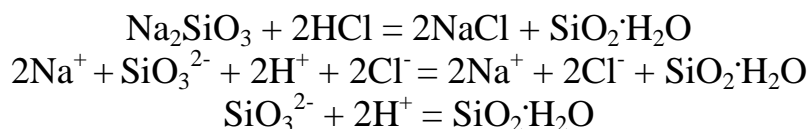
а) взаимодействие солей с металлами (более активные металлы вытесняют менее активные из растворов их солей)



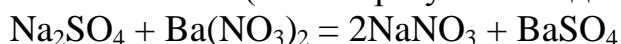
б) взаимодействие растворов солей со щелочью – способ получения нерастворимых гидроксидов

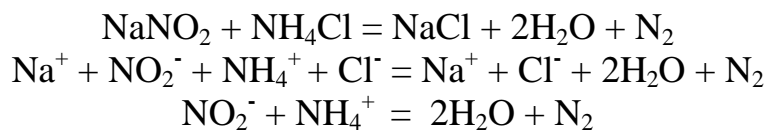
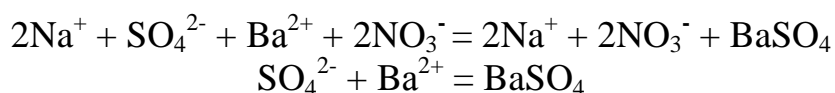


в) взаимодействие солей с кислотами (сильная кислота вытесняет слабую)

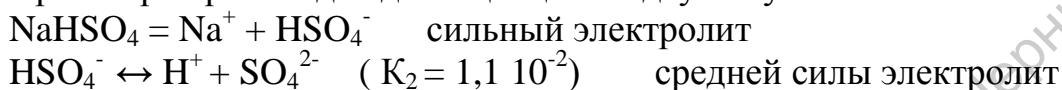


г) взаимодействие соли с солью (если образуется осадок или газ)



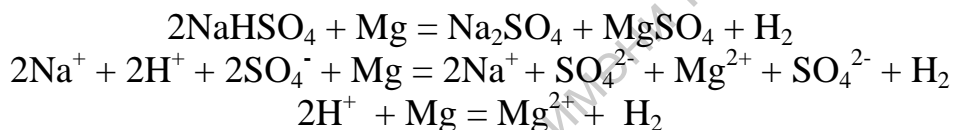


Кислые соли растворяются в воде лучше, чем средние. Кислые соли проявляют двойственные свойства: свойства кислоты и соли. Рассмотрим свойства гидросульфата натрия NaHSO_4 . Данная соль образована серной кислотой, которая является самой сильной из двухосновных кислот. Поэтому в растворе происходит диссоциация по двум ступеням:

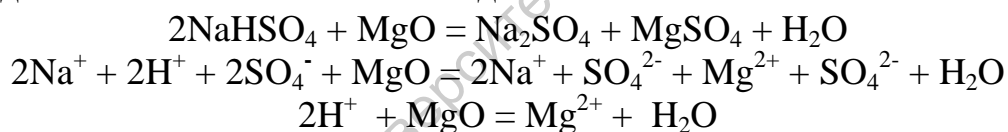


Кислотные свойства данной соли обусловлены наличием в растворе катионов H^+ :

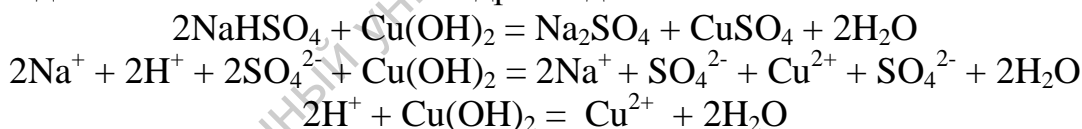
а) взаимодействие кислых солей с металлами



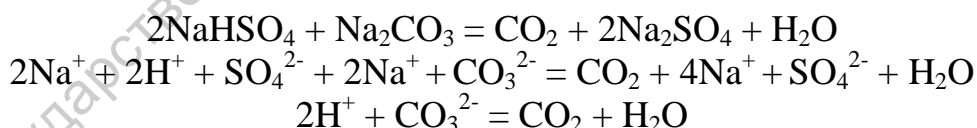
б) взаимодействие кислых солей с оксидами



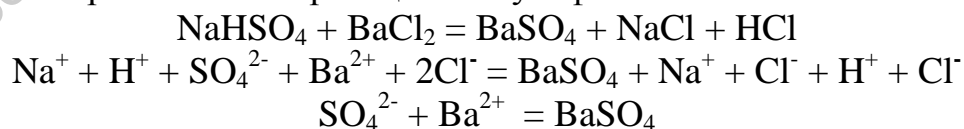
в) взаимодействие кислых солей с гидроксидами



г) взаимодействие кислых солей с солями



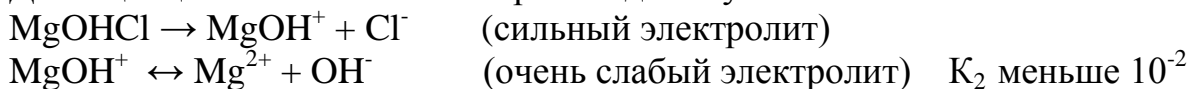
Свойства соли проявляются в реакции на сульфат-ион:



Большинство кислых солей образовано более слабыми многокислотными кислотами, поэтому кислотные свойства этих соединений проявляется в меньшей степени и в основном выражаются в реакциях взаимодействия со щелочами, которые приводят к образованию средних солей.

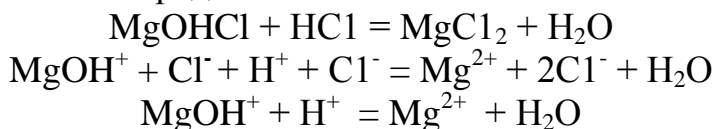
Основные соли растворимы в воде в меньшей степени, чем средние.

Диссоциация основных солей происходит ступенчато:

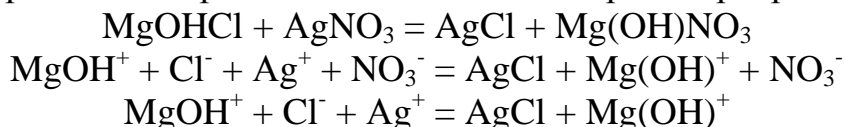


Проявляют двойственные свойства: свойства солей и оснований. Двух- и более кислотные основания проявляют свойства слабых электролитов, то их

основные свойства выражены в незначительной степени. Поэтому основные свойства гидроксохлорида магния и других аналогичных солей проявляются в основном в реакции взаимодействия с кислотами, в результате которых происходит образование средних солей:

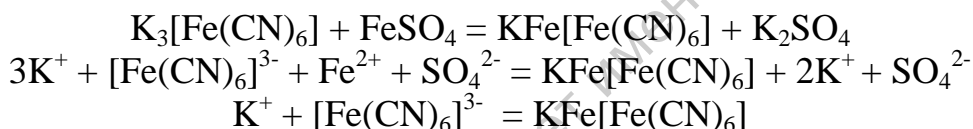
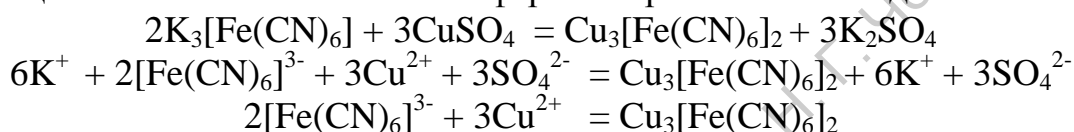


Наличие хлорид-ионов определяют с помощью нитрата серебра:



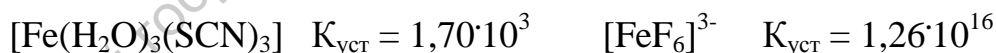
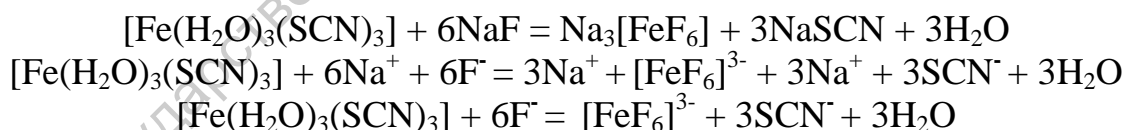
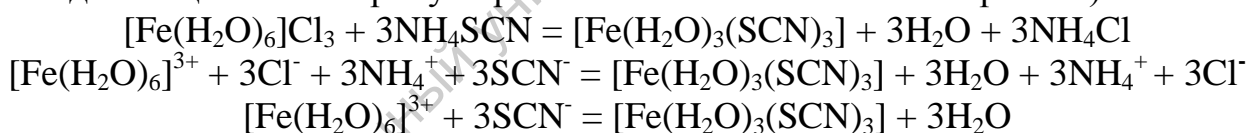
Комплексные соли и их свойства:

а) реакции обмена ионов внешней сферы с образованием осадков



Такие реакции чаще всего используют как качественные для обнаружения ионов, т.к. при этом образуются осадки характерного цвета.

б) реакции конкурирующего комплексообразования (равновесие реакции всегда смещается в сторону образования более слабого электролита)



Константа равновесия данного процесса:

$$K = K_{\text{уст}}([\text{FeF}_6]^{3-}) / K_{\text{уст}}([\text{Fe(H}_2\text{O)}_3(\text{SCN})_3]) = 1,26 \cdot 10^{16} / 1,70 \cdot 10^3 = 7,4 \cdot 10^{12}$$

Реакция практически необратимо протекает с образованием фторидного комплекса.

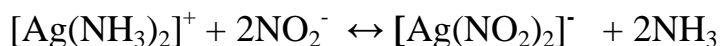
78. Как определить направление реакции



с участием комплексных соединений?

Сравнение значений констант устойчивости для аммиачного комплекса ($K_{\text{уст}} \cdot [\text{Ag(NH}_3)_2]^+ = 1,74 \cdot 10^7$) и нитритоконплеса серебра ($K_{\text{уст}} \cdot [\text{Ag(NO}_2)_2]^- = 6,76 \cdot 10^2$) показывает, что равновесие в системе смещено в сторону обратной реакции, т.е. в сторону более устойчивого амминкомплекса (более слабого электролита).

Для ответа на этот вопрос необходимо записать краткое ионное уравнение



Запишем выражение $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$

Запишем выражение $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-) = [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- / [\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-]^2$

Выражение константы равновесия данного процесса можно записать:

$$K = [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- [\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{NO}_2^-]^2$$

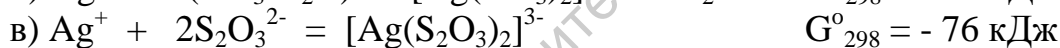
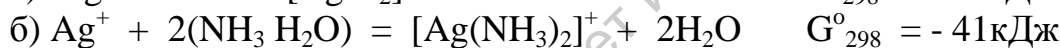
Полученное выражение константы равновесия умножим и поделим на величину $[\text{Ag}^+]$:

$$K = [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- [\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+] / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{NO}_2^-]^2 [\text{Ag}^+] =$$

$$= K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-) / ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 6,76 \cdot 10^2 / 1,74 \cdot 10^7 = 3,88 \cdot 10^{-5}$$

Равновесие в системе смещено в сторону обратной реакции, т.к. константа равновесия < 1 .

79. Образование какого комплекса термодинамически наиболее возможно и как это согласуется с константами устойчивости комплексов? Для ответа используйте следующие значения стандартных энергий Гиббса реакции образования некоторых комплексов серебра (1) в водном растворе (при 25°C):



Как видно из приведенных значений энергии Гиббса термодинамически наиболее возможной является реакция образования цианидного комплекса; чем меньше значение энергии Гиббса, тем более устойчиво соединение. Подтверждением этому являются значения констант устойчивости комплексов:

$$K_{\text{уст}}([\text{AgCl}_2]^-) = 1,1 \cdot 10^5 \quad K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,74 \cdot 10^7$$

$$K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 2,88 \cdot 10^{13} \quad K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 7,08 \cdot 10^{19}$$

80. Что такое произведение растворимости?

подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита.

Например, для насыщенного раствора AgCl , находящегося в равновесии с его твердой фазой, характерен следующий обратимый процесс:



Этот процесс является гетерогенным, т. е. протекает на поверхности осадка. Поэтому константа равновесия этого процесса определяется только произведением концентрации ионов в растворе и не зависит от концентрации твердого компонента: $K_p = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$. Константа равновесия такого типа называется произведением растворимости ПР. Как любая константа равновесия величина ПР *зависит от температуры, природы растворенного вещества и растворителя* и не зависит от концентрации.

Термодинамические характеристики растворения 1 моль хлорида серебра AgCl в воде определяется уравнением:

$$\Delta G^0_{\text{растворения}} = -RT \ln K = \Delta H^0_{\text{растворения}} - T \Delta S^0_{\text{растворения}}$$

$$\Delta G^0_{\text{растворения}} \text{ (кДж/моль)} = 55,35$$

$$\Delta H^0_{\text{растворения}} \text{ (кДж/моль)} = 65,46$$

$$\Delta S^0_{\text{растворения}} \text{ (Дж/моль К)} = 33,9$$

$$- T \Delta S^0_{\text{растворения}} \text{ (кж/моль)} = - 10,11$$

Используя $\Delta G^0_{\text{растворения}}$, можно рассчитать ПР: ПР является константой равновесия для обратимого процесса растворения.

$$\lg \text{ПР} = \Delta G^0_{\text{растворения}} / 2,3 RT = 55350 / 2,3 \cdot 8,31 \cdot 298,15 = 9,71$$

ПР = $10^{-9,71} = 1,94 \cdot 10^{-10}$. И наоборот, зная ПР рассчитать энергии Гиббса процесса растворения малорастворимых соединений.

Величину ПР можно рассчитать, если экспериментально определить растворимость вещества в воде, и наоборот, исходя из величины произведения растворимости – рассчитать растворимость вещества. При этом не учитываются гидролиз и комплексообразование, в результате которых растворимость вещества может возрастать. Поэтому рассчитанная величина растворимости может отличаться от растворимости, определенной экспериментально.

Перерасчет ПР на растворимость S (моль/л) вещества $A_x B_y$ определяется типом электролита:

$x:y = 1:1$	$S = \sqrt{\text{ПР}}$
$x:y = 2:1(1:2)$	$S = \sqrt[3]{\text{ПР} / 4}$
$x:y = 3:1(1:3)$	$S = \sqrt[4]{\text{ПР} / 27}$
$x:y = 3:2(2:3)$	$S = \sqrt[5]{\text{ПР} / 108}$

81. Как применить полученные знания для решения задач?

Пример 20. Насыщенный раствор фторида кальция при 25 °С содержит $1,68 \cdot 10^{-3}$ г соли в 100 мл раствора. Рассчитайте ПР CaF_2 .

Решение. Процесс диссоциации при растворении CaF_2 протекает следующим образом: $\text{CaF}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$. $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$. Для расчета ПР необходимо определить концентрацию ионов в насыщенном растворе. Молярная масса $M(\text{CaF}_2) = 78$ г/моль. Молярная концентрация насыщенного раствора равна: $C = 1,68 \cdot 10^{-3} / 78 \cdot 0,1 = 2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация $[\text{Ca}^{2+}] = 2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{F}^-] = 4,30 \cdot 10^{-4}$ моль/л, тогда ПР = $2,15 \cdot 10^{-4} \cdot (4,30 \cdot 10^{-4})^2 = 3,97 \cdot 10^{-11}$.

Пример 21. Рассчитайте растворимость в воде иодида свинца при 25 °С в моль/л и г/л, если ПР соли равно $8,10 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Процесс диссоциации при растворении PbI_2 протекает следующим образом:



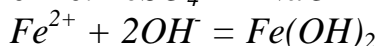


Обозначим растворимость PbI_2 в моль/л через X . Тогда $PP_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = X(2X)^2 = 4X^3 = 8,1 \cdot 10^{-9}$, откуда $X = \sqrt[3]{\frac{8,1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Умножив полученную величину на молярную массу соли, получим растворимость в г/л: $1,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\cdot 461$ г/моль = 0,58 г/л.

Пример 22. При каком значении рН начнется выпадение осадка гидроксида железа $Fe(OH)_2$ из 0,1 моль/л раствора $FeSO_4$ при добавлении раствора гидроксида натрия $NaOH$?

Решение. $FeSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2$



PP гидроксида железа $Fe(OH)_2 = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1,1 \cdot 10^{-15}$

$FeSO_4$ – сильный электролит, поэтому $[Fe^{2+}] = 0,1$ моль/л.

$[OH^-]^2 = PP / [Fe^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-15} / 0,1 = 10^{-14}$. $[OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. $pOH = -\lg[OH^-] = 7$. Следовательно, $pH = 14 - 7 = 7$.

82. Каково влияние одноименных ионов на растворимость малорастворимого вещества?

Растворимость малорастворимых веществ уменьшается в присутствии избытка одноименных ионов.

Пример 23. Рассчитайте величину растворимости PbI_2 в присутствии 0,1 моль/л иодида калия, $PP_{PbI_2} = 8,10 \cdot 10^{-9}$.

Решение. $PbI_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2I^-$
 $X \quad X \quad 0,1$

$PP_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 8,10 \cdot 10^{-9}$. Концентрация йодид-ионов в растворе определяется концентрацией $KI = 0,1$ моль/л,

$KI \rightarrow K^+ + I^-$, $PP_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = X(0,1)^2$, $X = 8,10 \cdot 10^{-7}$. Эта величина значительно меньше, чем $1,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л (см. пример 20), что подтверждает уменьшение растворимости иодида свинца в присутствии одноименных ионов.

Если понизить концентрацию одного из ионов насыщенного раствора, связав, например, ион Ag^+ в малодиссоциирующий ион $[Ag(CN)_2]^-$, тогда равновесие $AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ сместится вправо (\rightarrow) в соответствии с принципом Ле Шателье и осадок будет растворяться. Причиной растворения осадка $AgCl$ является то, что при добавлении CN^- -иона произведение концентрации ионов стало меньше PP : $[Ag^+][Cl^-] < PP_{AgCl}$.

Данную закономерность можно наблюдать при выполнении следующего опыта: к растворам растворимых солей кальция и бария прилейте разбавленной серной кислоты. Образование сульфата бария происходит мгновенно. $PP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, т.к. реальное произведение ионов малорастворимого вещества больше табличного значения PP . Осадок $CaSO_4$ ($PP = 2,5 \cdot 10^{-5}$) не образуется, следовательно в растворе реальное произведение ионов не превышает табличного значения PP . При добавлении к этому раствору концентрированной серной кислоты наблюдается

выпадение осадка CaSO_4 . Это связано с увеличением в растворе концентрации одноименных сульфат-ионов, что вызывает уменьшение растворимости сульфата кальция и образование осадка.

83. Какова последовательность образования осадков малорастворимых соединений?

Очередность выпадения осадков из раствора, содержащего несколько ионов, способных к образованию малорастворимых соединений с одним ионом-осадителем, связана с ПР. Осаждение происходит в той последовательности, в которой достигается величина ПР, т.е. первым в осадок выпадает вещество, ПР которого достигается раньше.

Для одготипных соединений таких, как AgCl , AgBr , AgI , AgCSN , очередность осаждения определяется сравнением ПР:

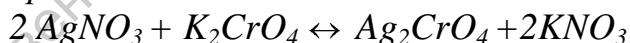
$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $\text{ПР}(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13}$; $\text{ПР}(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$; $\text{ПР}(\text{AgCSN}) = 1,16 \cdot 10^{-12}$. Наименьшее значение ПР для AgI . Следовательно, в одинаковых условиях первым выпадает в осадок иодид серебра.

84. Как можно использовать величину ПР для прогнозирования возможности образования и растворения осадков электролитов?

Осадок растворяется, если произведение реальных концентраций ионов в растворе меньше величины ПР при данной температуре; малорастворимое вещество выпадает в осадок, если произведение реальных концентраций ионов в растворе больше величины произведения растворимости при данной температуре.

Пример 24. Смешали 40 мл раствора AgNO_3 с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 70 мл раствора K_2CrO_4 с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Выпадет ли осадок Ag_2CrO_4 ($\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,10 \cdot 10^{-12}$)?

Решение. *Запишем уравнение реакции взаимодействия растворов нитрата серебра и хромата калия:*



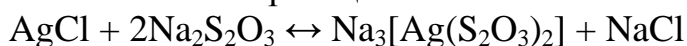
Рассчитаем концентрацию ионов Ag^+ и CrO_4^{2-} в растворе после реакции, учитывая, что объем полученного раствора равен $40 + 70 = 110$ мл: $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 40 / 110 = 0,73 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 70 / 110 = 0,64 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Реальное произведение концентраций ионов в растворе: $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (0,73 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,64 \cdot 10^{-4} = 3,4 \cdot 10^{-11}$.

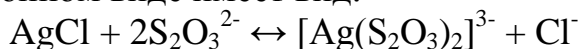
Сравним полученную величину с табличным значением $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$: $3,4 \cdot 10^{-11} > 1,10 \cdot 10^{-12}$. Следовательно, хромат серебра выпадает в осадок.

85. Растворится ли осадок хлорида серебра в тиосульфате натрия?

Запишем уравнение химической реакции:



Уравнение реакции в ионном виде имеет вид:



Запишем уравнение диссоциации комплексного иона и выражение для константы устойчивости:

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 2,88 \cdot 10^{13}$$

Произведение растворимости для хлорида серебра имеет вид:

$$PP = [Ag^+][Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Запишем выражение константы равновесия для процесса растворения хлорида серебра:

$$K_{равн} = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}][Cl^-]}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$

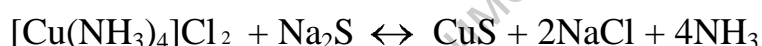
Числитель и знаменатель в выражении для константы равновесия умножим и поделим на $[Ag^+]$, тогда:

$$K_{равн} = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}][Cl^-][Ag^+]}{[S_2O_3^{2-}]^2[Ag^+]} = K_{уст} \cdot PP = 2,88 \cdot 10^{13} \cdot 1,78 \cdot 10^{-10} = 5,13 \cdot 10^3$$

$K_{равн} > 1$, равновесие смещено в сторону прямой реакции, образования комплексного соединения. Хлорид серебра растворяется в тиосульфате натрия.

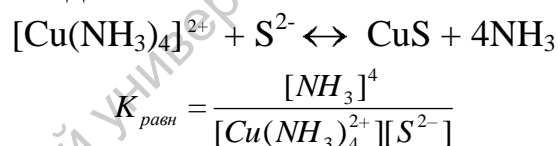
86. Происходит ли разрушение хлорида тетраамминмеди (II) сульфидом натрия?

Взаимодействие комплексной соли с сульфидом натрия можно представить:



Возможность протекания данной реакции, можно оценить по значению $K_{равн}$ процесса.

Ионное уравнение имеет вид:



Диссоциацию данного комплексного иона можно записать следующим образом:



Выражение для константы устойчивости комплексного иона и PP труднорастворимой соли имеет вид:

$$K_{уст} = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} \quad PP(CuS) = [S^{2-}][Cu^{2+}]$$

Умножим и поделим выражение $K_{равн}$ на $[Cu^{2+}]$:

$$K_{равн} = \frac{[NH_3]^4[Cu^{2+}]}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}][S^{2-}][Cu^{2+}]} = \frac{1}{PP \cdot K_{уст}} = \frac{1}{1,07 \cdot 10^{12} \cdot 6,3 \cdot 10^{-36}} = 1,48 \cdot 10^{23}$$

$K_{равн} \gg 1$, следовательно, равновесие системы смещено в сторону прямой реакции, т.е. происходит разрушение комплекса и образование осадка сульфида меди.

87. Какие процессы называют реакциями гидролиза?

Гидролиз – частный случай сольволиза – взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Гидролизу подвергаются химические соединения различных классов: белки, жиры, углеводы, эфиры и т. д. В неорганической химии чаще всего встречаются с гидролизом солей.

Гидролизом соли называют взаимодействие соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабых электролитов. Гидролиз также можно определить как взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию кислоты и основания. Таким образом, гидролиз – это процесс, обратный нейтрализации.

Так как большинство солей – сильные электролиты и находятся в водном растворе в виде ионов, то уравнения реакций гидролиза можно записать сокращенным ионным способом как реакцию между ионами соли и молекулами воды. В результате процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое количество ионов H^+ и OH^- , сообщающее раствору кислотные или основные свойства.

Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и основаниями, например $NaNO_3$.

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

- слабым основанием и сильной кислотой, гидролиз по катиону;
- слабой кислотой и сильным основанием, гидролиз по аниону;
- слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз по катиону и аниону

одновременно.

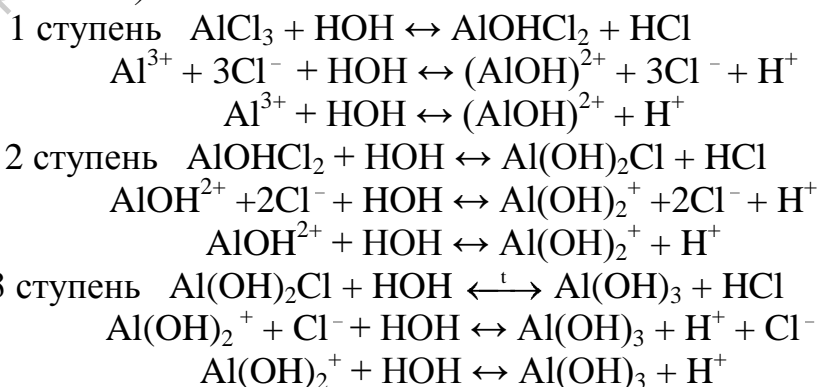
88. Какие условия необходимы для протекания гидролиза?

Гидролиз происходит при выполнении двух условий:

- соль должна быть образована слабой кислотой и/или слабым основанием;
- соль должна быть растворимой.

89. Как происходит гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой?

Например $AlCl_3$. Данная соль образована слабым основанием $Al(OH)_3$ и сильной кислотой HCl , при гидролизе сильное «побеждает» слабое и потому среда раствора кислая, $pH < 7$; $Al(OH)_3$ – трехкислотное основание, гидролиз по трем ступеням по катиону (т.к. в кратком ионном уравнении с водой взаимодействует катион):



[Демонстрационный опыт 11 - Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой](http://scholl-collection.edu.ru) (scholl-collection.edu.ru)

90. Количественные характеристики процесса гидролиза.

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза h , представляющая собой отношение концентрации гидролизированных молекул $C_{гидр.}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита:

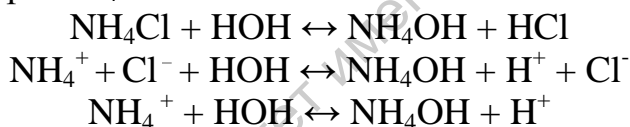
$$h = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C}$$

Гидролиз по второй и третьей ступени протекает в незначительной степени. При рассмотрении процесса гидролиза обычно ограничиваются первой ступенью. Степень гидролиза по первой ступени тоже невелика. Причина незначительной степени гидролиза кроется в том, что один из участников реакции H_2O – является очень слабым электролитом. Поэтому равновесие процесса гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ.

Степень гидролиза зависит от:

- температуры (при повышении температуры гидролиз усиливается);
- концентрации раствора (при разбавлении раствора гидролиз усиливается);
- природы растворяемого вещества.

Используя краткое ионное уравнение процесса гидролиза, можно рассчитать константу равновесия реакции гидролиза (*константу гидролиза*). Рассмотрим это на примере NH_4Cl :



Применяя закон действия масс к рассматриваемому гидролитическому равновесию, и, учитывая, что концентрация воды постоянна, запишем выражение *константы гидролиза*:

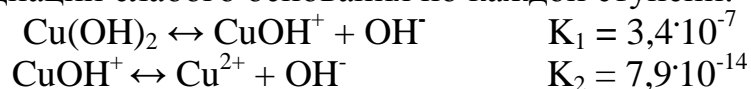
$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Умножив числитель и знаменатель на $[\text{OH}^-]$ получим:

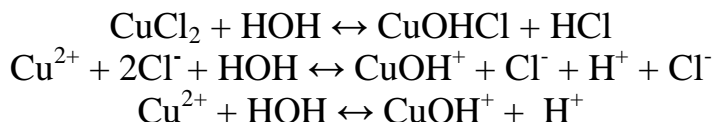
$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\omega}}{K} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 6 \cdot 10^{-10}$$

K - константа диссоциации слабого основания.

Если процесс гидролиза протекает ступенчато, то каждая ступень характеризуется своей константой гидролиза. При этом необходимо знать константы диссоциации слабого основания по каждой ступени:



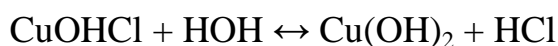
1 ступень гидролиза:

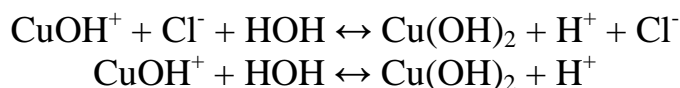


Краткое ионное уравнение гидролиза показывает, что в реакцию вступает катион меди Cu^{2+} , который образуется на 2 ступени диссоциации слабого основания, поэтому константа гидролиза по первой ступени

$$K_r^1 = K(\text{H}_2\text{O}) / K_{\text{осн}}^2 = 1 \cdot 10^{-14} / 7,9 \cdot 10^{-14} = 0,12$$

2 ступень гидролиза:



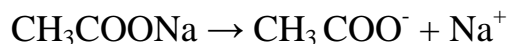


Краткое ионное уравнение позволяет рассчитать константу гидролиза $K_r^2 = K(\text{H}_2\text{O}) / K_{\text{очн}}^1 = 1 \cdot 10^{-14} / 3,4 \cdot 10^{-7} = 0,29 \cdot 10^{-7}$.

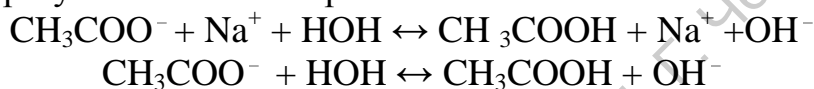
Следовательно, гидролиз по первой ступени протекает в большей степени, т.к. $K_r^1 = 0,12 > K_r^2 = 0,29 \cdot 10^{-7}$.

91. Как происходит гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием?

Рассмотрим гидролиз таких солей на примере ацетата натрия. В воде соль диссоциирует полностью:



С водой возможна реакция лишь того иона, который с одним из ионов воды (H^+ или OH^-) образует слабый электролит:



Запишем выражение константы гидролиза с учетом того, что концентрация воды в достаточно разбавленном растворе практически не изменяется:

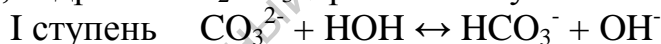
$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Умножив числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ получим:

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_{\omega}}{K} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,86 \cdot 10^{-5}} = 5,38 \cdot 10^{-10}$$

K - константа диссоциации слабой кислоты.

Например, гидролиз Na_2CO_3 протекает ступенчато:



Гидролиз этой соли характеризуется двумя константами гидролиза:

$$K_1 = \frac{K_{\omega}}{K_{\text{HCO}_3^-}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \quad K_2 = \frac{K_{\omega}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

Поскольку константа диссоциации иона HCO_3^- ($K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$) меньше константы диссоциации H_2CO_3 ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$) примерно на четыре порядка, то во столько же раз константа гидролиза первой ступени больше константы гидролиза второй ступени. Это означает, что щелочная реакция раствора Na_2CO_3 обусловлена главным образом первой ступенью гидролиза.

[Демонстрационный опыт 12 - Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

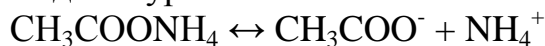
92. Какие соли средние, основные или кислые в большей степени подвергаются гидролизу?

Основные и кислые соли образуются в результате гидролиза солей, образованных многокислотными основаниями или многоосновными кислотами, подвергаются гидролизу в меньшей степени, чем средние соли.

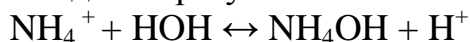
93. Как происходит гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой?

Гидролиз такой соли рассмотрим на примере ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Эта соль диссоциирует в воде по уравнению:



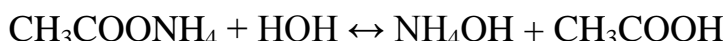
Оба иона NH_4^+ и CH_3COO^- с водой образуют слабые электролиты:



Или в суммарном виде:



В молекулярном виде:



В связи с тем, что константы диссоциации CH_3COOH и NH_4OH примерно одинаковы ($1,86 \cdot 10^{-5}$ и $1,8 \cdot 10^{-5}$), концентрации ионов OH^- и H^+ также равны, поэтому раствор ацетата аммония имеет практически нейтральную среду.

Применяя закон действия масс к рассматриваемому процессу гидролиза, получим выражение константы гидролиза:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Умножив числитель и знаменатель на произведение $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, получим выражение:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,3 \cdot 10^{-4},$$

где K_a – константа диссоциации слабой кислоты;

K_b – константа диссоциации слабого основания.

Итак, константа гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, определяется отношением ионного произведения воды к произведению констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания.

Реакция раствора при гидролизе таких солей может отличаться от нейтральной. Это зависит от относительной силы образующих соль кислоты и основания. Если кислота сильнее основания ($K_a > K_b$), среда будет слабокислотной, если основание сильнее кислоты ($K_a < K_b$), среда будет слабощелочной.

[Демонстрационный опыт 13 - Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

94. Термодинамика процесса гидролиза.

Взаимосвязь энергии Гиббса и константы равновесия отражает уравнение:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0.$$

Следовательно, зная константу гидролиза, можно рассчитать энергию Гиббса процесса гидролиза. Процесс гидролиза – эндотермический, т.е.

$$\Delta H_{\text{гидр}} > 0.$$

Энергии Гиббса для реакций гидролиза можно вычислить следующим образом:

гидролиз по аниону $\Delta G_{\text{гидр}} = \Delta G_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{дис}}(\text{кислоты})$
 гидролиз по катиону $\Delta G_{\text{гидр}} = \Delta G_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{дис}}(\text{основания})$. Это означает, что энтальпийный и энтропийный вклады в $\Delta G_{\text{гидр}}$ являются разностями величин $\Delta H_{\text{дис}}$ и $-\Delta S_{\text{дис}}$ реакций диссоциации воды и слабого электролита. Диссоциация воды имеет гораздо большую по абсолютному значению положительную величину $\Delta H_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O})$, чем другие слабые электролиты. Именно поэтому для многих реакций гидролиза $\Delta H_{\text{гидр}}$ положительна и преобладает над вкладом $-\Delta S_{\text{гидр}}$. Поэтому с ростом температуры увеличиваются числовые значения констант гидролиза и степени гидролиза.

Термодинамические характеристики реакций гидролиза (25⁰С)

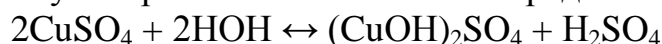
Реакция	$\Delta G_{\text{гидр}}^0$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{гидр}}^0$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{гидр}}^0$ Дж/моль К	$-\Delta S_{\text{гидр}}^0$ кДж/моль
Гидролиз по аниону				
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	38,81	54,56	52,85	- 15,75
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HOH} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$	67,53	61,33	- 20,80	6,20
$\text{HCO}_3^- + \text{HOH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	43,60	44,90	4,40	- 1,31
$\text{F}^- + \text{HOH} \leftrightarrow \text{HF} + \text{OH}^-$	61,72	62,84	3,76	- 1,12
$\text{S}^{2-} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$	3,57	- 3,84	- 24,9	7,41
Гидролиз по катиону				
$\text{Al}^{3+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	24,43	47,1	76,0	- 22,67
$\text{Fe}^{3+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	14,18	26,8	42,0	- 12,62
$\text{Cd}^{2+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	58,6	54,8	- 12,8	3,80
$\text{Hg}^{2+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$	20,42	30,25	33,0	- 9,83

Поскольку гидролиз протекает в незначительной степени, равновесие смещено в сторону обратной реакции (в растворе преобладает процесс диссоциации), энергия Гиббса $\Delta G_{\text{гидр}}^0$ реакции гидролиза положительная величина.

95. Влияет ли процесс гидролиза на продукты реакции взаимодействия солей?

Рассмотрим взаимодействие водных растворов сульфата меди CuSO_4 и карбоната натрия Na_2CO_3 :

В растворе CuSO_4 происходит диссоциация $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ и гидролиз по катиону с образованием кислотной среды

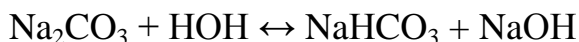


Таким образом, в растворе существуют ионы Cu^{2+} , SO_4^{2-} и в незначительном количестве $(\text{CuOH})^+$ и H^+ .

В растворе карбоната натрия диссоциация происходит как сильного электролита

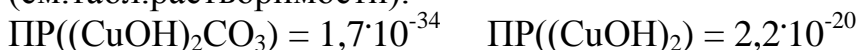


и одновременно обратимый гидролиз по аниону с образованием щелочной среды:

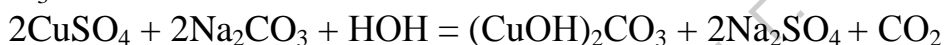


Таким образом в растворе одновременно имеются ионы Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- и OH^- . При взаимодействии этих ионов образуется осадок. Это может быть $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ или $(\text{CuOH})_2$. Как известно, в осадок в первую очередь выпадает вещество, которое обладает наименьшей растворимостью, т.е. имеет наименьшее значение ПР. Выпишем табличные данные ПР этих соединений:

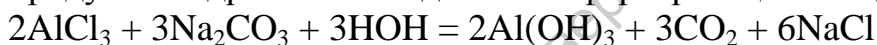
CuCO_3 , карбонат меди не существует в водном растворе (см. табл. растворимости).



Следовательно, взаимодействие сопровождается образованием $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$



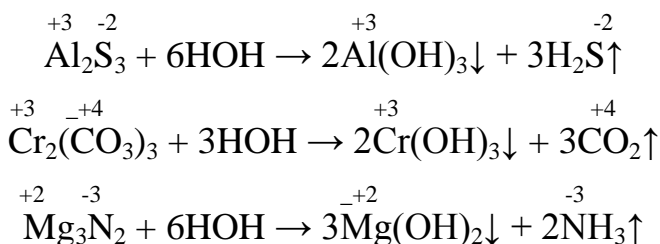
Влияние гидролиза проявляется также во взаимодействии растворов растворимых солей алюминия (хрома III) с растворами карбонатов (сульфидов) щелочных металлов: вместо ожидаемых карбонатов (сульфидов) алюминия и хрома образуются осадки (амфотерных гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Cr}(\text{OH})_3$) и выделяются газы CO_2 (H_2S). Происходит одновременный гидролиз по катиону и аниону; полный и необратимый, т.к. продукты гидролиза выводятся из сферы реакции в виде осадка и газа:

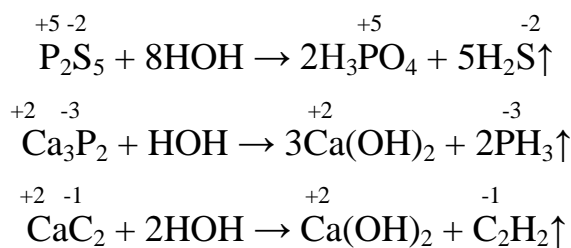


AlCl_3 – подвергается гидролизу по катиону, т.к. соль образована сильной кислотой и слабым основанием, среда раствора кислотная; Na_2CO_3 – гидролизуется по аниону, т.к. соль образована сильным основанием и слабой кислотой, среда раствора основная; взаимодействие солей с противоположным типом гидролиза вызывает *взаимное усиление гидролиза* и происходит необратимый процесс гидролиза. Полный и необратимый гидролиз является частным случаем гидролиза солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой. Подсказкой для определения таких солей является таблица растворимости, в которой для каких веществ имеется прочерк и указывается, что они не существуют в водных растворах.

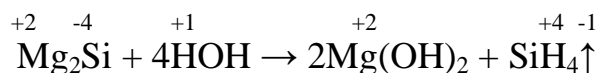
96. Какие условия необходимы для протекания полного и необратимого гидролиза?

Процесс гидролиза является *необратимым*, если соль образована слабым основанием и слабой кислотой и при этом продукты гидролиза выводятся из сферы реакции в виде *осадка или газа*. Примерами необратимого гидролиза могут служить реакции:





Как известно из определения, реакция гидролиза не является окислительно-восстановительной, относится к реакциям ионного обмена. Однако незначительная часть реакций протекает по типу ОВР:



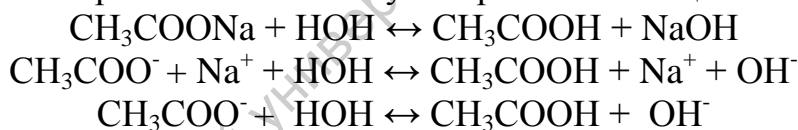
[Демонстрационный опыт 14 - Гидролиз фосфида кальция](http://scholl-collection.edu.ru)(scholl-collection.edu.ru)

97. Тепловой эффект процесса гидролиза.

Гидролиз солей - *процесс эндотермический* и, в подавляющем большинстве случаев, обратимый (равновесный). В соответствии с принципом Ле Шателье гидролиз увеличивается при нагревании раствора.

98. Как доказать, что при увеличении температуры гидролиз усиливается, а при охлаждении подавляется?

Экспериментально это можно доказать на примере изучения гидролиза ацетата натрия: соль образована слабой кислотой и сильным основанием, поэтому гидролиз протекает по аниону с образованием щелочной среды:



Индикатором на щелочную среду является фенолфталеин. При добавлении фенолфталеина окраска индикатора остается бесцветной (интервал изменения окраски 8,2 – 10,0). Это свидетельствует о том, что гидролиз протекает в незначительной степени и концентрация гидроксильных ионов в растворе очень мала, индикатор не реагирует на их присутствие т.к. рН раствора меньше 8,2. При нагревании раствора ацетата натрия появляется розовая окраска, это указывает на увеличение в растворе OH^- - ионов и усиление гидролиза, $\text{pH} > 8,2$. При охлаждении раствора окраска исчезает, что свидетельствует об обратимости процесса гидролиза.

99. Каковы условия смещение равновесия процесса гидролиза?

Условия усиления или ослабления гидролиза определяются принципом Ле Шателье. Например, *усилить гидролиз AlCl_3* можно:

- нагреванием раствора соли AlCl_3 ;
- разбавлением раствора соли AlCl_3 ;
- добавлением раствора щелочи ($\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$), OH^- связывают H^+ в H_2O ;
- добавлением раствора соли, гидролизующейся по аниону, так как это равносильно введению в раствор соли анионов OH^- .

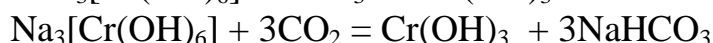
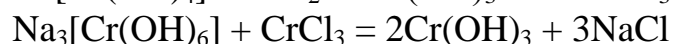
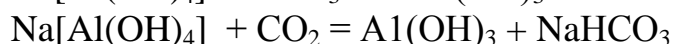
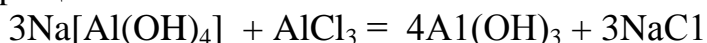
Подавить гидролиз AlCl_3 можно:

- растворением соли на холоду;

- увеличением концентрации раствора соли;
 - добавлением кислоты ($\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$), увеличение в растворе концентрации $[\text{H}^+]$ в соответствии с принципом Ле Шателье вызывает смещение равновесия влево;

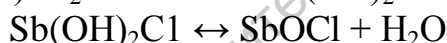
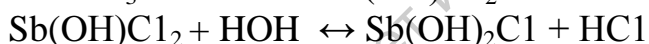
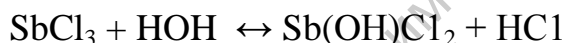
- добавлением к раствору AlCl_3 соли, гидролизующейся по катиону, т. к. это равносильно введению в раствор катионов H^+ – продукта гидролиза.

Смещением равновесия процесса гидролиза можно объяснить следующие превращения:



Признаком химических реакций является образование студенистых осадков гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в результате усиления гидролиза.

Влияние разбавления на процесс гидролиза можно наблюдать на примере гидролиза хлорида сурьмы SbCl_3 , учитывая, что при разбавлении гидролиз идет по второй ступени с образованием малорастворимого SbOCl хлорида оксосурьмы (III):

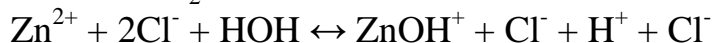
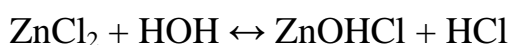


Суммарное уравнение: $\text{SbCl}_3 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$

Признаком реакции является образование белого осадка SbOCl . При добавлении нескольких капель соляной кислоты HCl осадок растворяется. При добавлении новой порции воды появляется осадок.

Влияние разбавления на гидролиз какой-либо соли можно оценить количественно, рассчитав константы гидролиза и степень гидролиза для растворов с различной концентрацией (0,1; 0,01; 0,001 моль/л).

Рассмотрим это на примере гидролиза соли ZnCl_2 , которая подвергается гидролизу по катиону, т.к. образована слабым основанием и сильной кислотой:



$K_{\text{г}} = K(\text{H}_2\text{O}) / K_{\text{осн}}^2 = 10^{-14} / 4,9 \cdot 10^{-7} = 2,0 \cdot 10^{-6}$. Степень гидролиза возрастает с уменьшением концентрации соли: $h = \sqrt{\frac{K}{C}}$.

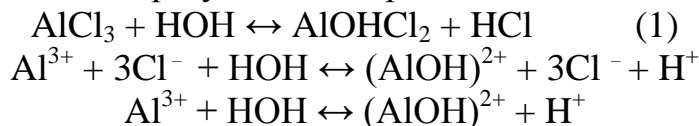
Для раствора соли с концентрацией 0,1 моль/л степень гидролиза - $4,47 \cdot 10^{-3}$; для раствора с концентрацией 0,01 моль/л степень гидролиза - $14,1 \cdot 10^{-3}$; для раствора с концентрацией 0,001 моль/л степень гидролиза - $44,7 \cdot 10^{-3}$.

Для оценки влияния разбавления на гидролиз соли можно воспользоваться измерением pH растворов различной концентрации. Для соли ZnCl_2 , чем меньше pH раствора тем сильнее протекает гидролиз.

100. Влияет ли гидролиз на свойства солей?

Водные растворы солей, имеющие за счет процесса гидролиза основную или кислотную среду способны проявлять соответственно основные или кислотные свойства. Это можно наблюдать при взаимодействии таких солей с амфотерными металлами, например с алюминием. Признаком такой реакции является выделение водорода.

Хлорид алюминия в результате гидролиза имеет кислотную среду:



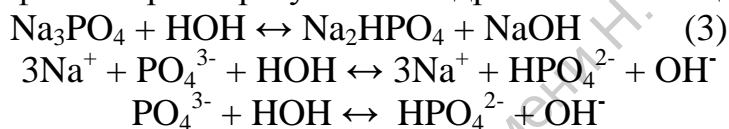
Продукт гидролиза HCl взаимодействует с металлом:



Суммарное уравнение можно составить, если уравнение (1) умножить на 6 и сложить с уравнением (2):



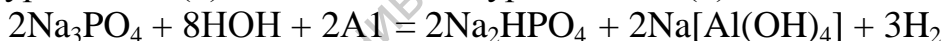
Раствор ортофосфата натрия в результате гидролиза имеет щелочную среду:



Растворение алюминия в щелочной среде сопровождается выделением водорода:



Суммарное уравнение происходящих превращений можно записать, умножив уравнение (3) на 2 и сложив с уравнением (4):



101. Как влияет сила кислоты (основания), образующих соль, на гидролиз?

Чем слабее кислота (меньше K_a), тем сильнее гидролизуется соль (больше K_r), тем больше значение pH раствора.

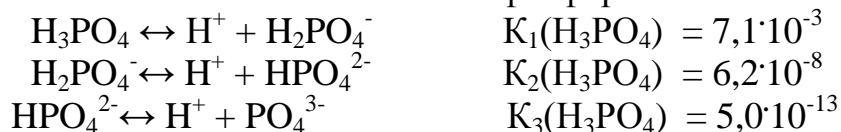
Именно этим объясняется различное значение pH в растворах солей (с одинаковой молярной концентрацией) ортофосфата Na_3PO_4 , гидроортофосфата Na_2HPO_4 , и дигидроортофосфата натрия NaH_2PO_4 .

Na_3PO_4 среда раствора сильно щелочная, $K_r = K(\text{H}_2\text{O}) / K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-14} / 5,0 \cdot 10^{-13} = 0,2 \cdot 10^{-1}$

Na_2HPO_4 среда раствора менее щелочная, $K_r = K(\text{H}_2\text{O}) / K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-14} / 6,2 \cdot 10^{-8} = 0,16 \cdot 10^{-6} = 1,6 \cdot 10^{-5}$

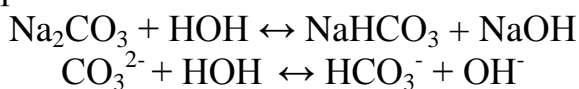
NaH_2PO_4 среда раствора близка к нейтральной (слабо кислая), $K_r = K(\text{H}_2\text{O}) / K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-14} / 7,1 \cdot 10^{-3} = 0,14 \cdot 10^{-11} = 1,4 \cdot 10^{-10}$.

В наибольшей степени гидролизуется средняя соль, т.к. она образована наиболее слабым по кислотным свойствам анионом фосфорной кислоты:



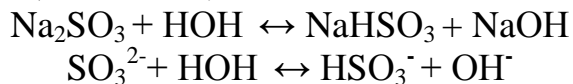
Чаще всего сравнивают соли, образованные одним катионом, но разными анионами, чтобы оценить влияние силы кислоты, образующей соль.

Рассмотрим в качестве примера гидролиз солей карбоната Na_2CO_3 и сульфита Na_2SO_3 натрия:



гидролиз по аниону, среда раствора щелочная

$$K_r = K(\text{H}_2\text{O}) / K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-14} / 5,6 \cdot 10^{-11} = 1,78 \cdot 10^{-2}$$

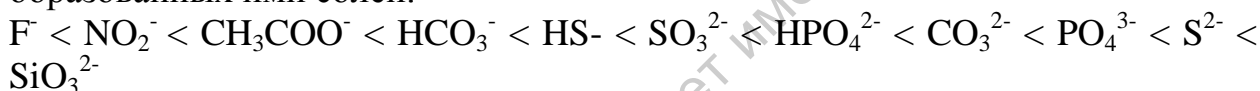


гидролиз по аниону, среда раствора щелочная

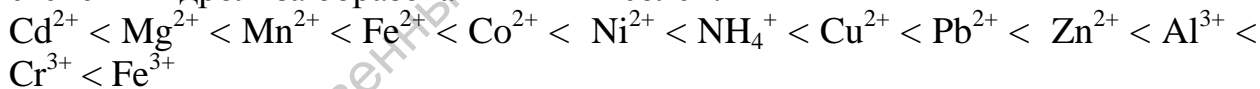
$$K_r = K(\text{H}_2\text{O}) / K_2(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-14} / 6,2 \cdot 10^{-8} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Сравнивая константы диссоциации кислот и константы гидролиза, видно, что величины констант диссоциации угольной кислоты меньше константы диссоциации сернистой кислоты, и соль, образованная более слабой угольной кислоты подвергается гидролизу в большей степени: $K_{\text{гидр}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) 1,78 \cdot 10^{-2} > K_{\text{гидр}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Используя справочные данные о величинах констант диссоциации кислот, можно составить ряд анионов по увеличению степени гидролиза образованных ими солей:

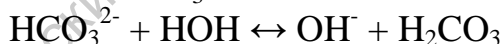
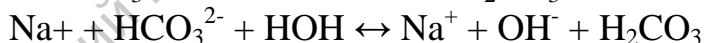
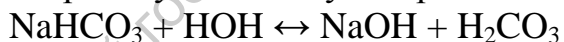


Сравнивая константы гидролиза солей, образованных одинаковыми анионами, но различными катионами, можно утверждать, чем слабее основание (меньше $K_{\text{осн}}$), тем сильнее гидролизуется соль, тем больше K_r и меньше pH раствора. Используя справочные данные о величинах констант диссоциации слабых оснований, составить ряд катионов по увеличению степени гидролиза образованных ими солей:



102. Почему гидрокарбонат натрия имеет тривиальное название «чайная сода»?

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 в водном растворе подвергается гидролизу по аниону с образованием слабо щелочной среды:



А поскольку чайная заварка является кислотно-основным индикатором, то в щелочной среде приобретает более интенсивную окраску, хотя вкусовые качества чая при этом не улучшаются. Добавление NaHCO_3 в чай приводит лишь к экономии чайной заварки, отсюда и возникло название «чайная сода».

103. Какие реакции называют качественными?

Качественными называются специфические, характерные только для данного вещества реакции, позволяющие идентифицировать (распознать) это вещество, когда оно находится в чистом виде или в смеси с другими веществами.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ИОНЫ

Веществ о/ион	Реактив	Реакция	Характерные признаки
O ₂	С (тлеющая лучинка)	$C + O_2 = CO_2 \uparrow$	Вспышка
Cl ₂	Йодкрахмальная бумага	$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$	Посинение бумажки
I ₂	Крахмальный клейстер		Синее окрашивание
CO ₂	Известковая вода	$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$	Помутнение раствора
NH ₃	Хлороводород	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	Белый дым (NH ₄ Cl), специфический запах (NH ₃)
H ⁺	Лакмус		Красное окрашивание
	Метилоранж		Розовое окрашивание
	Универсальный индикатор		Красное окрашивание
K ⁺	Пламя спиртовки		Фиолетовое окрашивание пламени
Na ⁺	Пламя спиртовки		Желтое окрашивание пламени
Ca ²⁺	Пламя спиртовки		Кирпично-красное окрашивание пламени
Ba ²⁺	Растворимые сульфаты, H ₂ SO ₄	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$	Белый мелкодисперсный осадок, нерастворимый в воде и HNO ₃
Ag ⁺	Растворимые хлориды, HCl	$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$	Белый творожистый осадок, нерастворимый в воде и HNO ₃
NH ₄ ⁺	Раствор щелочи, нагревание, фильтровальная бумажка, смоченная индикатором	$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \uparrow + H_2O$	Специфический запах (NH ₃), изменение окраски индикатора

Fe^{2+}	Раствор красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$	Ярко-синий осадок – <i>турнбулева синь</i>
Fe^{3+}	Раствор KSCN или NH_4SCN	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$	Кроваво-красный раствор
Fe^{3+}	Раствор желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$	Ярко-синий осадок – <i>берлинская лазурь</i>
Pb^{2+}	Раствор K_2CrO_4	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4 \downarrow$	Ярко-желтый осадок
Pb^{2+}	Раствор KI	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow$	Ярко-желтый осадок
OH^-	Лакмус		Синее окрашивание
	Фенолфталеин		Малиновое окрашивание
	Метилоранж		Желтое окрашивание
Cl^-	Раствор AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$	Белый творожистый осадок, нерастворимый в воде и HNO_3
Br^-	Раствор AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr} \downarrow$	Осадок лимонного цвета, нерастворимый в воде и HNO_3
I^-	Раствор AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$	Желтый осадок, нерастворимый в воде и HNO_3
SO_4^{2-}	Растворимая соль бария	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$	Белый мелкодисперсный осадок, нерастворимый в воде и HNO_3
SO_3^{2-}	Сильная кислота	$2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Выделение газа с резким специфическим запахом (SO_2)
S^{2-}	Растворимая соль свинца	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow$	Черно-бурый осадок
CO_3^{2-}	Сильная кислота	$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Газ без цвета и запаха, не поддерживающий горение
HCO_3^-		$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	
PO_4^{3-}	Раствор AgNO_3 , $\text{pH} \approx 7$	$3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$	Желтый осадок, растворимый в HNO_3
HPO_4^{2-}		$3\text{Ag}^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + \text{H}^+$	
H_2PO_4^-		$3\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$	

Изучив материал данной темы, студенты должны

знать:

- понятия раствор, растворитель, растворимость, насыщенный, ненасыщенный и пересыщенный раствор;
- способы выражения количественного состава растворов;
- свойства разбавленных растворов неэлектролитов;
- понятия сильных и слабых электролитов, диссоциацию многоосновных кислот, многокислотных оснований, средних, основных, кислых солей и комплексных соединений;
- степень диссоциации, константа диссоциации;
- факторы, влияющие на процесс диссоциации;
- влияние одноименных ионов на диссоциацию слабых электролитов;
- условия необратимого протекания реакций ионного обмена;
- основные качественные реакции на катионы и анионы;
- понятия ионного произведения воды, водородного показателя среды;
- закономерности образования и растворения осадков;
- правила составления ионно-молекулярных уравнений;
- различные типы гидролиза солей;
- факторы, влияющие на усиление или ослабление гидролиза солей;
- условия, необходимые для протекания гидролиза;
- влияние силы кислоты или основания, образующих соль, на степень гидролиза соли;

уметь:

- производить расчет состава растворов любым из рассмотренных способов;
- рассчитывать давление пара над раствором заданной концентрации, температуру кипения и замерзания, осмотическое давление растворов;
- рассчитывать молярную массу растворенного вещества по заданному коллигативному свойству раствора;
- составлять ионно-молекулярные уравнения реакций диссоциации, обмена и гидролиза;
- по краткому ионному уравнению определять, какие вещества вступили в реакцию;
- по краткому ионному уравнению составлять молекулярные уравнения реакций;
- рассчитывать растворимость и концентрацию ионов в растворах малорастворимых соединений по значению ПР;
- производить расчеты рН и рОН в растворах кислот и оснований;
- предсказывать среду (рН) растворов солей с учетом гидролиза;
- по формуле вещества определять способность к гидролизу, число стадий гидролиза, тип реакции гидролиза; предсказывать продукты гидролиза;
- предсказывать смещение равновесия процесса гидролиза под действием различных факторов;
- рассчитывать константы гидролиза в растворах солей с различным типом гидролиза.

Формулы, наиболее часто используемые при решении задач

$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}}$	$N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$	$C_M = \frac{v}{V_{\text{р-ра}}}$
$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{HA}$		$C_m = \frac{v}{m_{\text{р-ля}}}$
$K_B = \frac{[Me^+][OH^-]}{MeOH}$		$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N_{\text{общ.}}}$
$K_w = [H^+][OH^-]$		$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$
$IP_{(AxBy)} = A_{-}^{\bar{x}} \cdot B_{-}^{\bar{y}}$		$\alpha = \sqrt{K/C} \quad h = \sqrt{K_f/C}$
$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_p$ $\Delta G_{\text{растворения}}^0 = -RT \ln IP$ $\Delta G_{\text{гидролиза}}^0 = -RT \ln K_{\text{гидролиза}}$		$pH = -\lg [H^+]$ $pOH = -\lg [OH^-]$ $pH + pOH = 14$
$\Delta t_{\text{зам.}} = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$		Разрушение комплекса с образованием осадка $K_{\text{равн}} = 1/IP \cdot K_{\text{уст}}$
$\Delta t_{\text{кип.}} = \frac{E \cdot m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$		Растворение осадка с образованием комплекса $K_{\text{равн}} = K_{\text{уст}} \cdot IP$
$P_{\text{осм.}} = vRT/V$		$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{v_1}{v_1 + v_2} = N$

ГИДРОЛИЗ		
По аниону $K_r = \frac{K_w}{K_a}$	По катиону $K_r = \frac{K_w}{K_b}$	По катиону и аниону $K_r = \frac{K_w}{K_a K_b}$
Реакции нейтрализации		
Сильная кислота + сильное основание		$K_p = \frac{1}{K_w}$
Сильная кислота + слабое основание		$K_p = \frac{K_b}{K_w}$
Слабая кислота + сильное основание		$K_p = \frac{K_a}{K_w}$
Перерасчет ПР на растворимость S (моль/л) вещества A_xB_y :		
$x:y = 1:1$	$S = \sqrt{ПР}$	$x:y = 3:1 (1:3)$ $S = \sqrt[4]{ПР / 27}$
$x:y = 2:1 (1:2)$	$S = \sqrt[3]{ПР / 4}$	$x:y = 3:2 (2:3)$ $S = \sqrt[5]{ПР / 108}$

Изучив данный материал, Вы в полной мере овладеете знаниями, необходимыми для оценки качественных и количественных характеристик различных процессов, протекающих в растворах.

Желаем успеха!

Саратовский государственный университет Н.Г. Чернышевского

Список использованной литературы

1. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник в 2-х томах. – М.: изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007.
2. Лидин Р.А. Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
3. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. – М.: Просвещение, Учеб. лит-ра, 1997. – 256 с.
4. Неорганическая химия: учеб. для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смаригин. – 3-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591 с.
5. Жарких Н.А. Химия для экономических колледжей / Серия «Учебники, учебные пособия». – Ростов н/Д: Феникс, 2004. – 320 с.
6. Метельский А.В. Химия в экзаменационных вопросах и ответах: Спр. для учителей, репетиторов и абитуриентов. – Мн.: БелЭн 1997. – 544 с.
7. Фролов В.И., Курохтина Т.М., Дымова З.Н. и др. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов. – М.: Дрофа, 2002. – 304 с.
8. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб. пособие. – М.: Высш.шк.; Изд. Центр «Академия», 1999. – 368 с.
9. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. Серия «Учебники для вузов. Специальная литература». – СПб.: Издательство «Лань», 2000. – 480 с.
10. Коровин Н.В. Общая химия: учеб. для техн. направл. и спец.вузов. – М.: Высш. шк., 1994. – 610 с.
11. Общая химия. Биофизическая химия биогенных элементов: Учеб. для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. – 2-е изд., - М.: Высш. шк., 2000. – 560 с.
12. Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов - (scholl-collection.edu.ru)