

## Лекция № 5

### Растворы.

#### Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Растворами называют гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более независимых компонентов – растворителя и одного или нескольких растворенных веществ.

Формой выражения количественного состава раствора является его концентрация. Способы выражения концентрации раствора:

1. Массовая доля  $\omega(X)$  – отношение массы данного компонента  $m(X)$  к массе раствора  $m$  (сумме масс всех компонентов):

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m} = \frac{m(X)}{m(X) + m(Y) + \dots + m_0} = \frac{m(X)}{\rho \cdot V}$$

где  $m_0$  – масса растворителя, г;  $\rho$  – плотность раствора, г/мл;  $V$  – объем раствора, мл. Массовую долю часто выражают в процентах:  $\omega(X)\% = \omega(X) \cdot 100\%$ . Сумма массовых долей всех компонентов равна 1 (100%).

2. Молярная концентрация (молярность)  $c_M$  – количество молей растворенного вещества  $n$  в одном литре раствора

$$c_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ моль/л}$$

где  $m$ ,  $M$  – масса и молярная масса растворенного вещества, г и г/моль соответственно;  $V$  – объем раствора, л. Размерность молярности часто обозначают М, например 0,1 моль/л, или 0,1 М.

3. Молярная концентрация эквивалента  $c_H$  (нормальность N) – количество молей эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора

$$c_H = \frac{n_{\text{э}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{э}} \cdot V}, \text{ моль/л}$$

где  $m$ ,  $M_{\text{э}}$  – масса и молярная масса эквивалентов растворенного вещества, г и г/моль соответственно;  $V$  – объем раствора, л. Размерность нормальности часто обозначают “н.”, например: 0,2 моль/л, или 0,2 н.

4. Моляльная концентрация (моляльность)  $c_m$  – число молей растворенного вещества  $n$  в одном килограмме растворителя:

$$c_m = \frac{n}{m_0/1000} = \frac{m/M}{m_0/1000} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_0}, \text{ моль/кг}$$

где  $m$ ,  $M$  – масса и молярная масса растворенного вещества, г и г/моль соответственно;  $m_0$  – масса растворителя, г.

5. Титр показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл раствора –  $T$ , г/мл.

Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств, определяемых только количеством частиц (концентрацией) растворенного вещества, независимом от их природы. Такие свойства получили название коллигативных. Они могут проявляться в полной мере в идеальных растворах.

Идеальным называют раствор, в котором не происходят химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами одинаковы.

*Закон Рауля:* понижение давления насыщенного пара растворителя А над раствором  $\Delta p_A$  пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества  $x_B$ :

$$p_A^0 - p_A = \Delta p_A = p_A^0 \cdot x_B$$

$p_A^0$ ,  $p_A$  - давления насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором;  $\Delta p_A$  - разность между давлением насыщенного пара растворителя над раствором  $p_A$  и растворителем  $p_A^0$ .

Следствие из закона Рауля: температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Понижение температуры замерзания пропорционально моляльности раствора:

$$\Delta T_{зам} = K_k \cdot c_m$$

где  $K_k$  – криоскопическая постоянная.

Второе следствие: температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Повышение температуры кипения пропорционально моляльности раствора:

$$\Delta T_{кип} = K_э \cdot c_m$$

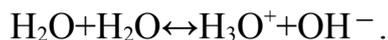
где  $K_э$  – эбулиоскопическая постоянная растворителя.

### **Водные растворы электролитов**

Электролитами называют вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, что вызвано диссоциацией их молекулы на ионы, несущие положительный (катионы) и отрицательный (анионы) заряды.

Самый распространенный неорганический растворитель – вода.

Молекулы воды взаимодействуют и образуют ионы:



Это же равновесие в сокращенном виде:



Реакции такого типа называют реакциями **автопротолиза**.

Константу диссоциации воды записывают уравнением:

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

Концентрацию недиссоциированных молекул воды можно принять за постоянную величину. Тогда:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Константу  $K_w$  называют **ионным произведением воды**. При 25°C она равна  $1,01 \cdot 10^{-14}$ . Ионное произведение воды широко используют при аналитических расчетах, например, для характеристики среды. В большинстве расчетов, относящихся к кислотно-основному равновесию, концентрации (и другие величины) удобно выражать в виде отрицательных десятичных логарифмов концентрации водородных ионов, обозначаемых знаком “p”:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

В термодинамических расчетах используется величина pH выраженная, через активную концентрацию ионов водорода:  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ .

Ионное произведение воды можно выразить в логарифмическом виде:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14.$$

Чем выше концентрация ионов водорода, тем меньше pH. В кислой среде  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $\text{pH} < 7$ ; в щелочной среде  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л и  $\text{pH} > 7$ .

Нейтральный раствор характеризуется  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л и  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ .

Сильные кислоты (НА) и сильные основания (МОН) в водных растворах практически полностью диссоциированы:



поэтому концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в этих растворах правильнее выражать через активность ионов:  $a = f \cdot c$ . Коэффициент активности ( $f$ ) зависит от ионной силы раствора ( $I$ ), которую рассчитывают по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2,$$

где  $c_i$  – концентрации ионов катионов и анионов (моль/дм<sup>3</sup>),  $Z_i$  – заряды ионов.

Формулы для вычисления коэффициентов активности  $f$  при разной ионной силе раствора

$I \leq 0,01$	$I \leq 0,5$
$\lg f_i = -0,5 \cdot Z^2 \sqrt{I}$	$\lg f_i = -0,5 \cdot Z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

Для сильных электролитов только в очень разбавленных растворах ( $\sim 0,0001$  М)  $f=1$  и  $a=c$ . Коэффициент активности можно не учитывать также для недиссоциированных молекул.

### Расчет pH растворов сильных кислот и оснований.

Пример 1. В 250 мл раствора содержится 3 г гидроксида натрия. Вычислить pH раствора.

*Решение.*

1. Найдем молярную концентрацию NaOH.  $M_{\text{NaOH}} = 40$  г/моль:

$$c_M = \frac{3 \cdot 1000}{250 \cdot 40} = 0,3 \text{ моль/л.}$$

2. Для концентрированных растворов сильных электролитов при расчете pH необходимо учитывать коэффициенты активности, которые зависят от ионной силы раствора. Ионная сила 0,3 М раствора гидроксида натрия равна:

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

3. Так как  $I \leq 0,5$ , рассчитываем коэффициент активности:

$$\lg f_{\text{OH}^-} = -0,5 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} = 0,177;$$

$$f_{\text{OH}^-} = 0,66.$$

4. Вычисляем активную концентрацию гидроксид-ионов:

$$a_{\text{OH}^-} = c_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{OH}^-} = 0,3 \cdot 0,66 = 0,2 \text{ моль/л.}$$

5.  $\text{pOH} = -\lg 2 \cdot 10^{-1} = 1 - \lg 2 = 1 - 0,30 = 0,7.$

6.  $\text{pH} = 14 - 0,7 = 13,3$ .

Для слабых кислот константа равновесия реакции диссоциации  $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$  имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a,$$

где  $K_a$  – константа диссоциации кислоты HA (константа кислотности).

Если общую концентрацию кислоты обозначить  $c_{\text{HA}}$ , а равновесную  $[\text{HA}]$ , то

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}^+].$$

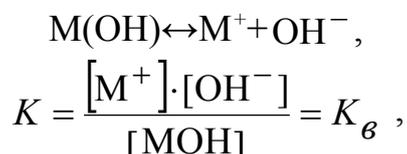
Величину  $[\text{H}^+]$  можно рассчитать по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot (c_{\text{HA}} - [\text{H}^+])}.$$

Для слабых кислот с константой диссоциации  $K_d < 10^{-4}$ , то концентрация недиссоциированной кислоты практически равна общей концентрации кислоты, поэтому приближенно можно считать что:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HA}}}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HA}}.$$

Слабое основание, как и слабая кислота, в водных растворах диссоциирует не полностью



где  $K_b$  – константа диссоциации слабого основания (константа основности). Для слабых оснований с константой диссоциации  $K_d < 10^{-4}$ , можно принять

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_{\text{MOH}}} \quad \text{и} \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg c_{\text{MOH}}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg c_{\text{MOH}}.$$

Диссоциация слабых электролитов количественно характеризуется степенью электролитической диссоциации ( $\alpha$ ). Степень диссоциации представляет собой отношение концентрации вещества, распавшихся на ионы, к общей концентрации в растворе. Между константой диссоциации электролита  $K_d$  и  $\alpha$  существует следующая зависимость (закон разбавления Оствальда):

$$K_d = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha},$$

где  $c$  – молярная концентрация слабого электролита. Если  $\alpha$  мала ( $\alpha < 5\%$ ), применительно приближенное уравнение  $K_d = c \cdot \alpha^2$ , откуда

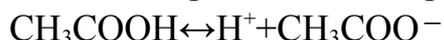
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c}}$$

### Расчет pH растворов слабых кислот и оснований

Пример 2. Вычислить pH 0,01 М раствора уксусной кислоты ( $K_a=1,75 \cdot 10^{-5}$ ).

*Решение.*

1. Находим концентрацию ионов водорода в данном растворе



по формуле:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

2. Вычисляем  $\text{pH} = -\lg 4,17 \cdot 10^{-4} = 3,38$ .

Пример 3. Вычислить pH 0,001 % раствора аммиака ( $K_{\text{NH}_3}=1,76 \cdot 10^{-5}$ ).

*Решение.*

1. Находим молярную концентрацию раствора аммиака:

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{0,001 \cdot 1000}{100 \cdot 17} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

2. Для расчета pH воспользуемся выражением:

$$\text{p}K_s = -\lg K; \text{p}K_s = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,76;$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_s + \frac{1}{2} \lg c_{\text{OH}} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 5,8 \cdot 10^{-4} = 10,02.$$

Пример 4. Вычислить pH 0,01 М раствора уксусной кислоты, если степень диссоциации 4,2%.

*Решение.*

1. Находим концентрацию ионов водорода в данном растворе

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \alpha = 0,01 \cdot 4,2/100 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

2.  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 3,38$ .

Многоосновные кислоты в водных растворах диссоциируют ступенчато:



Константы диссоциации по первой ступени всегда больше, чем по второй

ступени. Если константа диссоциации по первой ступени во много раз (более чем в  $10^3$  раз) больше константы диссоциации по второй ступени, то концентрация ионов водорода определяется главным образом диссоциацией кислоты по первой ступени. Общая константа диссоциации равна произведению ступенчатых констант диссоциации.

**Гидролиз** - это реакция обменного разложения растворенного вещества водой, результатом которой является образование малодиссоциированных молекул или ионов и как следствие – изменение pH растворов таких солей накопление в них  $H^+$  или  $OH^-$ -ионов. Количественными характеристиками служат константа гидролиза  $K_r$  и степень гидролиза  $\alpha_r$ .

Константа гидролиза – это константа равновесия гидролитической реакции, она выводится на основе закона действующих масс при условии, что концентрация воды постоянна.

Степень гидролиза выражает отношение гидролизованной части соли  $X$  к общей ее концентрации:  $\alpha_r = X/c_{общ}$ .

Степень гидролиза зависит от следующих факторов: 1) от константы диссоциации кислоты ( $K_a$ ) или основания ( $K_b$ ), образующихся в результате гидролиза (чем эти величины меньше, тем больше  $\alpha$ ); 2) от температуры (нагревание усиливает гидролиз, так как увеличивается степень диссоциации воды); 3) от концентрации (в разбавленных растворах соли гидролизуются сильнее).

### Примеры гидролиза солей

Формула, тип гидролизующейся соли	Уравнения реакций гидролиза	pH
<b>1. <math>NaCH_3COO</math></b> соль сильного основания и слабой одноосновной кислоты	$NaCH_3COO + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + NaOH$ $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$	pH > 7
<b>2. <math>Na_2CO_3</math></b> соль сильного основания и слабой двухосновной кислоты	I степень гидролиза: $Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH$ $CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$ II степень гидролиза пренебрегают	pH > 7
<b>3. <math>NH_4Cl</math></b> соль слабого одноосновного основания и	$NH_4Cl + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + HCl$ $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+$	pH < 7

<p>сильной кислоты</p> <p><b>4. FeCl<sub>2</sub></b> соль слабого двухкислотного основания и сильной кислоты</p>	<p>I степень гидролиза:  <math display="block">\text{FeCl}_2 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{Fe(OH)Cl} + \text{HCl}</math> <math display="block">\text{Fe}^{2+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+</math> </p> <p>II степенью гидролиза пренебрегают</p>	pH < 7
<p><b>5. NH<sub>4</sub>CN</b> соль слабого основания и слабой кислоты</p> <p><b>6. Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b> соль слабого основания и слабой кислоты</p>	<p> <math display="block">\text{NH}_4\text{CN} + \text{HOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}</math> <math display="block">\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{HOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}</math> </p> <p> <math display="block">\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{HOH} \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{S}</math> </p>	pH ≈ 7
<p><b>7. NaCl, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> соли сильного основания и сильной кислоты</p>	Гидролиз не происходит	pH = 7

Изменяя указанные факторы, можно сместить равновесие реакций гидролиза в любом направлении, т.е. усилить или уменьшить гидролиз, что и используют в практике химического анализа. Для усиления гидролиза работают с разбавленными растворами при нагревании и удаляют из раствора образующиеся в процессе гидролиза избыточные ионы [H<sup>+</sup>] или [OH<sup>-</sup>] добавлением основания или кислоты соответственно или другой гидролизующейся соли, усиливающей гидролиз. Для подавления гидролиза необходимо работать с концентрированными растворами на холоду и вводить в раствор те ионы, которые образуются при гидролизе, т.е. подкислять, например, растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой.

#### Количественные характеристики гидролиза

Типы гидролизующейся соли	Константа гидролиза	Степень гидролиза	Формулы для расчета pH
1. Соль сильного основания и слабой кислоты	$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a}$	$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_{\text{соли}}}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a^* + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$
2. Соль слабого основания и сильной кислоты	$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_b}$	$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot c_{\text{соли}}}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_b^{**} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$
3. Соль слабого основания и слабой кислоты	$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$	$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b$

$$*pK_a = -\lg K_a; **pK_e = -\lg K_e.$$

Для стабилизации рН среды используют буферные растворы. Растворы слабых кислот и оснований в присутствии их солей проявляют буферное действие: рН таких растворов мало изменяется при разбавлении и при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или сильных оснований.