

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Томский политехнический университет»

Н.Ф. Стась, Л.Д. Свинцова

ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Издательство ТПУ
Томск 2006

УДК 546 (076.5)

C77

Стась Н.Ф., Свинцова Л.Д. Химия растворов — Томск: Изд-во ТПУ,
C77 2006. – 155 с.

В учебном пособии рассматриваются закономерности процесса образования растворов и их свойства; реакции в растворах; теории кислот и оснований. Изложение теоретического материала сопровождается примерами решения задач и упражнений. В экспериментальном разделе показана возможность комплексного изучения свойств растворов при работе с одним веществом. Предназначено для преподавателей и студентов химических направлений и специальностей технических и классических университетов.

Рецензенты

Кафедра химии и технологии материалов современной энергетики
Северского технологического института,
заведующий кафедрой доктор технических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки и техники РФ
А. А. Буйновский

Доктор химических наук, профессор,
О.Х. Полещук
(Томский государственный педагогический университет)

© Томский политехнический университет, 2006

© Оформление. Издательство ТПУ, 2006

© Стась Н.Ф., Свинцова Л.Д., 2006

ВВЕДЕНИЕ

Если взглянуть на Землю из космоса, то перед глазами предстанет ее вечный образ – единый в своей неделимости голубой шар, состоящий в основном из воды и воздуха, несущий в себе неразрывно связанную с ним нить жизни...

Почти $\frac{3}{4}$ поверхности земного шара покрыто водой – океаны, моря, реки и озера. Вода имеет очень большое значение в жизни человека, животных и растений. Организм человека, например, на 60 % состоит из воды, и если он теряет 20 % воды, то в клетках происходят необратимые изменения, и человек погибает. Все важнейшие биологические системы, такие как цитоплазма, кровь, лимфа, слюна, моча, пот и другие, являются водными растворами солей, белков, углеводов, липидов. Усвоение пищи, транспорт метаболитов, большинство биохимических реакций в живых организмах протекают в растворах, поэтому растворы представляют для биологии, физиологии и медицины особый интерес. Наконец, само происхождение жизни связывается с морем.

В свою очередь, химия во многом «обязана» растворам той большой ролью, которую она играет в развитии науки и техники. Химия растворов является теоретической основой гидрометаллургии, галургии и аналитической химии. Производства, в основе которых лежат химические процессы, обычно связаны с растворами, и многотоннажные синтезы в химической промышленности осуществляются, как правило, в водных растворах. И, наконец, классификация веществ основана на их свойствах в растворах.

Фундаментальные закономерности растворения веществ и реакций в растворах были установлены в XIX веке. При этом в исследованиях растворов поистине огромный вклад внесли отечественные учёные-химики: Д.И. Менделеев, разработавший химическую теорию растворов, и его ученики и последователи И.А. Каблуков, В.А. Кистяковский, Е.В. Бирон, К.Б. Мищенко и многие другие, которые развивали эту теорию.

В университетах России студенты первого курса изучают тему «Растворы» в дисциплинах «Химия» и «Общая и неорганическая химия». Но в соответствующих учебных программах этому разделу отводится недостаточно времени, а изучение темы по учебникам и учебным пособиям для студентов затруднительно, так как этот раздел часто излагается кратко, фрагментарно, без экспериментального и теоретического обоснования изучаемых закономерностей. Создание подробных учебных пособий, наполненных не только теоретическими сведениями, но и справочными материалами, примерами решения расчетных задач, лабораторными работами, посильными для каждого начинающего исследо-

вателя, особенно актуально в связи с необходимостью самостоятельной проработки материала студентами.

В настоящем пособии рассматриваются, в основном, водные растворы. Комплексное рассмотрение этого раздела химии включает теоретическую и экспериментальную части.

Теоретическая часть состоит из семи глав: 1) образование растворов; 2) растворы неэлектролитов; 3) растворы электролитов; 4) ионная теория кислот и оснований; 5) ионообменные реакции; 6) гидролиз; 7) новые теории кислот и оснований. Материал сопровождается подробным разбором решений задач и упражнений, которые способствуют усвоению теоретического материала и повышают интерес и познавательную активность студентов в учебном процессе.

Экспериментальная часть содержит описание методик выполнения всего лишь трех лабораторных работ, каждая из которых охватывает большую часть самого важного теоретического материала. Впервые в учебном процессе целый ряд небольших разрозненных лабораторных работ классического практикума заменяется фактически одной лабораторной работой, в которой, при всестороннем изучении вещества или явления, устанавливаются общие закономерности растворов. При этом иллюстративные опыты сопровождаются количественными исследованиями и расчётами с использованием современных приборов и методов.

Пособие является частью современного лабораторного практикума по дисциплинам «Химия» и «Общая и неорганическая химия», который создаётся на кафедре общей и неорганической химии Томского политехнического университета взамен иллюстративных лабораторных работ, обычно используемых в учебном процессе. Вместе с тем, он является частью учебного комплекса кафедры, в котором имеются все учебные пособия, методические материалы и современные средства контроля, необходимые для преподавания и изучения химии (Н.Ф. Стась. Хронология создания учебно-методического комплекса на кафедре общей и неорганической химии ТПУ // Известия Томского политехнического университета, т. 308, № 2, – 2005. – с. 230–236).

Авторы надеются, что предлагаемое учебное пособие поможет любознательным студентам приобрести знания и умения и расширить кругозор при изучении таких сложных и загадочных систем, как водные растворы.

Отзывы, замечания и предложения просим направлять обычной почтой (634050, Томск, пр. Ленина 30, ТПУ, кафедра ОНХ) или по электронным каналам связи. E-Mail: root@onch.chtd.tpu.edu.ru

Авторы

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Глава 1. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

1.1. Дисперсные системы и растворы

Смешивание двух или более веществ может сопровождаться: 1) химической реакцией между ними с образованием совершенно новых веществ; 2) образованием механической неоднородной смеси, которая легко разделяется на исходные вещества; 3) образованием раствора, который занимает промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями.

В отличие от механической смеси, раствор однороден, то есть его состав по всему объему одинаков, так как за счет диффузии концентрация его компонентов по всему объему одинаковая. Таким образом, **раствор – это однородная система из двух или более компонентов, состав которой можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.** Это первое определение растворов.

Раствор можно рассматривать как *дисперсную систему*. Такие системы часто встречаются в природе и в технике.

Дисперсными называются системы, в которых одно вещество (дисперсная фаза) равномерно распределено в другом (дисперсионная среда). Дисперсные системы отличаются агрегатным состоянием её компонентов и размерами частиц дисперсной фазы.

По агрегатному состоянию компонентов дисперсные системы подразделяются на 9 типов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Типы дисперсных систем

№ п/п	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Обозначение	Название	Примеры
1.	Газовая	Газовая	Г – Г	–	Воздух
2.	Газовая	Жидкая	Г – Ж	Аэрозоль	Туман, облака
3.	Газовая	Твердая	Г – Г	Аэрозоль	Дым, пыль
4.	Жидкая	Газовая	Ж – Г	Пена	Мыльная пена
5.	Жидкая	Жидкая	Ж – Ж	Эмульсия	Молоко, масло
6.	Жидкая	Твердая	Ж – Т	Суспензия	Мутная вода
7.	Твёрдая	Газовая	Т – Г	Гель	Активированный уголь
8.	Твёрдая	Жидкая	Т – Ж	Гель	Влажная почва
9.	Твёрдая	Твердая	Т – Т	Гель	Сплавы, керметы

Свойства дисперсных систем определяются размерами частиц дисперсной фазы или *степенью дисперсности* D , которая является величиной, обратной среднему диаметру (удвоенному радиусу r) частиц ($D = 1/2r$).

С увеличением степени дисперсности возрастает общая поверхность частиц. Например, кубик длиной ребра 0,01 м (1 см) имеет поверхность 6 см², а при его дроблении на кубики с длиной ребра 10⁻⁷ м (0,1 мкм) их общая поверхность возрастает до 60 м².

По степени дисперсности все дисперсные системы разделяются на три группы:

- 1) грубодисперсные: $r > 0,1$ мкм, $D < 10^7$ м⁻¹;
- 2) коллоидные растворы: $r = 0,001 \div 0,1$ мкм, $D = 10^7 \div 10^9$ м⁻¹;
- 3) истинные растворы: $r < 0,001$ мкм, $D > 10^9$ м⁻¹.

В истинных растворах частицы дисперсной фазы – это молекулы или ионы. Таким образом, **раствором называется дисперсная система с молекулярной или ионной степенью раздробленности дисперсной фазы (растворенного вещества)**. Это второе определение растворов.

Грубодисперсные системы и коллоидные растворы постепенно разделяются на свои составные части (*расслаиваются*). В отличие от них, истинные растворы на составные части не разделяются и при постоянных внешних условиях сохраняют свой однородный состав постоянным при сколь угодно долгом хранении.

Самым распространенным растворителем является вода, в которой растворяются многие неорганические и органические соединения. Но в технике используются и другие растворители: органические жидкости (спирты, ацетон, бензол и т.д.), жидкие аммиак, фтороводород и другие.

1.2. Химическая теория растворов

В XIX столетии растворы считались физическими смесями, в которых отсутствуют какие-либо взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Д. И. Менделеев разработал (1887) *химическую теорию растворов*, которая рассматривает процесс образования растворов как химическое взаимодействие растворителя с растворяемым веществом. Продуктами этого взаимодействия являются особые соединения – *гидраты* (для водных растворов) или *сольваты* (для неводных растворов), которые отличаются от обычных соединений неопределенностью своего состава. Д. И. Менделеев дал следующее определение раствора, которое сохраняет свое значение и в настоящее время:

растворы представляют жидкие диссоционные системы, образованные частицами растворителя и растворенного вещества и тех неопределенных, но экзотермических соединений, которые образуются между ними.

Какие же соединения образуются при взаимодействии растворителя с растворенным веществом и почему их состав неопределенный?

Растворы подразделяются на *неэлектролиты*, которые не проводят электрический ток, и *электролиты*, которые являются проводниками тока. В растворах неэлектролитов растворенное вещество находится в виде молекул, а в растворах электролитов – в виде ионов. Молекулы и ионы образуют соединения с растворителем и по донорно-акцепторному механизму, и за счет водородных связей, и за счёт сил Ван-дер-Ваальса, поэтому состав образующихся сольватов неопределенный.

Например, при растворении солей в воде образуются катионогидраты и анионогидраты. В катионогидратах ближайшие 4–6 молекул воды связаны с катионом донорно-акцепторным взаимодействием и образуют аквакомплексы, а к ним присоединяется множество других молекул H_2O водородными связями и за счет межмолекулярного взаимодействия.

Молекулы воды ближнего окружения связаны с катионами и анионами так прочно, что эти связи не разрушаются при кристаллизации солей, поэтому многие соли выпадают в осадок из растворов в виде *кристаллогидратов*: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и т.д.

1.3. Термодинамика растворения

Растворение является совокупностью трех процессов: 1) перехода компонентов из индивидуального состояния в раствор, сопровождающегося изменением их структуры (*фазовый переход*); 2) химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем (*гидратация*); 3) распределения гидратов по всему объему раствора (*диффузия*).

Диффузия сопровождается незначительным тепловым эффектом, которым можно пренебречь. Фазовый переход всегда сопровождается поглощением тепла ($\Delta H_{ф.п} > 0$), гидратация – выделением ($\Delta H_{гидр} < 0$), а общий тепловой эффект растворения по закону Гесса равен их сумме:

$$\Delta H_{р-ния} = \Delta H_{ф.п} + \Delta H_{гидр.}$$

Если в воде растворяются газы или жидкости, то теплота фазового перехода меньше теплоты гидратации и растворение сопровождается выделением тепла (*экзотермическое растворение*). Если же растворяются кристаллические вещества, то на их разрушение требуется значительная энергия (энергия кристаллической решетки), которая больше теплоты гидратации, и в этом случае процесс растворения сопровождается поглощением тепла (*эндотермическое растворение*).

Примечание. В некоторых случаях при растворении кристаллических веществ наблюдается не поглощение, а выделение тепла, что объясняется большими тепловыми эффектами процессов их гидратации.

Теплота растворения одного моля вещества зависит от массы (объема) взятого растворителя. Например, для нитрата аммония и серной кислоты имеются такие опытные данные:

масса воды (г) на 1 моль вещества	100	1000	10000	∞
$\Delta H_{\text{р-ния}}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$, кДж/моль	18,16	24,31	25,75	25,77
$\Delta H_{\text{р-ния}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, кДж/моль	-53,39	-73,41	-76,96	-96,19

Эти данные свидетельствуют о том, что **в процессе гидратации участвуют все молекулы растворителя.**

Теплота растворения вещества в определенном объеме растворителя называется *интегральной теплотой растворения*, а в бесконечно большом объеме растворителя – *дифференциальной теплотой растворения* (в данных примерах она стоит под знаком ∞). Разность значений интегральной теплоты растворения одного и того же вещества в различном объеме растворителя называется *теплотой разбавления раствора*.

Пример 1. При растворении 10 г гидроксида натрия в 250 г воды температура повысилась на 9,7 К. Определить теплоту растворения NaOH, принимая удельную теплоемкость раствора равной удельной теплоемкости воды (4,18 Дж/(г·К)). Полученная теплота растворения является интегральной или дифференциальной?

Решение. 1) Находим массу (m) раствора (260 г) и вычисляем количество поглощенной этим раствором теплоты (Q) при повышении температуры на 9,7 К:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 260 \cdot 4,18 \cdot 9,7 = 10542 \text{ Дж} = 10,542 \text{ кДж.}$$

2) Пересчитывая полученную величину на 1 моль NaOH (молярная масса этого вещества равна 40 г/моль), получаем интегральную теплоту растворения, которую берем со знаком минус, так как тепло выделяется:

$$\Delta H_{\text{р-ния}} = -\frac{Q \cdot m}{M} = -\frac{10,542 \cdot 10}{40} = -42,168 \text{ кДж/моль} \approx -42,17 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ. $\Delta H_{\text{р-ния}}(\text{NaOH}) = -42,17 \text{ кДж/моль}$
Теплота растворения интегральная

Пример 2. При растворении 52 г безводного BaCl_2 выделяется 2,16 кДж, а при растворении 244 г кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в таком же объеме воды) поглощается 18,49 кДж. Определить теплоту гидратации хлорида бария.

Решение. 1) Молярная масса безводного BaCl_2 равна 208 г/моль, а кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 244 г/моль. Если при растворении 52 г выделяется 2,16 кДж, то при растворении одного моля (208 г) – в четыре раза больше, то есть 8,64 кДж. Таким образом, теплота растворения безводной соли $\Delta H_{\text{р-ния}}(\text{BaCl}_2) = -8,64 \text{ кДж/моль}$.

2) Теплота растворения равна сумме значений теплоты фазового перехода и гидратации. Теплота фазового перехода известна из условия задачи (18,49 кДж/моль). Вычисляем теплоту гидратации:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{р-ния}} - \Delta H_{\text{ф.п}} = -8,64 - 18,49 = -27,13 \text{ кДж/моль}$$

Ответ. $\Delta H_{\text{гидр}}(\text{BaCl}_2) = -27,13 \text{ кДж/моль}$

Изменение энтропии при растворении вещества складывается из изменения значений энтропии фазового перехода, гидратации и диффузии.

При растворении газов энтропия уменьшается на стадиях фазового перехода и гидратации, но увеличивается за счет диффузии. В целом энтропия при растворении газов уменьшается.

При растворении твердых веществ фазовый переход и диффузия сопровождаются увеличением энтропии, которое намного превышает уменьшение энтропии при гидратации. В целом энтропия при растворении твердых веществ возрастает.

Растворение жидкостей сопровождается также увеличением энтропии, так как их структура ближе к структуре кристаллов, нежели газов.

Образование раствора происходит самопроизвольно, следовательно, энергия Гиббса (растворения) отрицательна:

$$\Delta G_{\text{р-ния}} = \Delta H_{\text{р-ния}} - T \cdot \Delta S_{\text{р-ния}} < 0.$$

Растворение твердых веществ идет самопроизвольно, несмотря на то, что тепло поглощается ($\Delta H_{\text{р-ния}} > 0$), так как возрастание энтропии велико и энтропийный фактор ($T \cdot \Delta S_{\text{р-ния}}$) превышает энтальпийный ($\Delta H_{\text{р-ния}}$). До тех пор, пока $\Delta G_{\text{р-ния}} < 0$, раствор является *ненасыщенным*. Однако по мере возрастания концентрации раствора изменение энтропии уменьшается и энтропийный фактор становится равным энтальпийному. Наступает состояние равновесия, при котором $\Delta G_{\text{р-ния}} = 0$, – такой раствор называется *насыщенным*. Состояние насыщенного раствора является динамическим, то есть одновременно происходит и растворение, и кристаллизация вещества, только скорости этих процессов равны.

При охлаждении насыщенных растворов иногда образуются кажущиеся равновесные системы – *пересыщенные* растворы, которые неустойчивы и очень легко переходят в равновесное состояние.

Когда оба фактора процесса растворения – энтальпийный и энтропийный – способствуют получению отрицательного значения энергии Гиббса, то есть когда $\Delta H_{\text{р-ния}} < 0$, а $\Delta S_{\text{р-ния}} > 0$, то состояние насыщения не наступает. Вещества, не образующие насыщенных растворов, называются *неограниченно растворимыми*. Неограниченной растворимостью в воде характеризуются серная, фосфорная и хлорная кислоты и едкие щелочи. Их растворение – пример абсолютно необратимых физико-химических процессов.

1.4. Кинетика растворения

Лимитирующей стадией растворения является диффузия; говорят, что процесс растворения протекает в *диффузионном режиме*.

Закономерности диффузионных процессов были открыты немецким химиком А. Фиком (1855). Применительно к растворению законы Фика используются в форме, предложенной российским химиком Н.А. Щукаревым (1891):

$$\Delta m = d \cdot (C_{\text{нас}} - C) \cdot S,$$

где Δm – масса вещества, растворяющегося в единицу времени; S – поверхность растворяющегося вещества; $C_{\text{нас}}$ – концентрация вещества в насыщенном растворе; C – концентрация вещества в растворе в данный момент времени; d – коэффициент диффузии.

Из уравнения Фика–Щукарева следует: 1) кинетический порядок растворения равен единице по растворяющемуся веществу и нулю по растворителю; 2) скорость растворения максимальна в начале процесса, когда разность величин $(C_{\text{нас}} - C)$ максимальна, а затем постепенно уменьшается до нуля; 3) измельченные вещества растворяются с большей скоростью, так как при измельчении увеличивается поверхность S ; 4) скорость растворения увеличивается при нагревании и перемешивании – эти факторы способствуют увеличению коэффициента диффузии.

1.5. Концентрация растворов

Одной из важнейших характеристик раствора является относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называется *концентрацией раствора*.

Качественно растворы делятся на концентрированные («крепкие»), в которых растворенного вещества много, и разбавленные, в которых растворенного вещества мало.

Количественно концентрацию раствора выражают многими способами, но чаще всего применяются следующие шесть способов.

1. *Массовая доля* растворенного вещества (ω) – это отношение массы растворённого вещества к массе раствора. Например, 20%-й раствор гидроксида натрия – это такой раствор, в 100 кг (или г) которого содержится 20 кг (или 20 г) NaOH и 80 кг (или 80 г) воды.

Если растворенное вещество является жидким, то состав такого раствора может быть выражен не только в массовых, но и в объемных долях или объемных процентах. Объемная доля растворенного вещества (φ) – это отношение объема этого вещества к объему всего раствора. Например, если в 0,5 л раствора содержится 200 мл этанола, то его объемная доля равна 0,4, или 40 %.

2. *Молярная концентрация* (C или C_M) – это количество растворенного вещества в одном литре раствора. Например, в одном литре двумолярной (2 М) серной кислоты содержится 2 моль, то есть 196 г H_2SO_4 , а в таком же объёме децимолярной (0,1 М) кислоты – 9,8 г H_2SO_4 .

3. *Молярная концентрация эквивалента* ($C_{эк}$) равна количеству эквивалентных масс растворенного вещества в одном литре раствора. Другие названия этого способа выражения концентрации: *эквивалентная и нормальная* (нормальность).

Если молярная масса эквивалента растворенного вещества равна его молярной массе (HCl , HNO_3 , $NaOH$, KOH , $NaCl$, KNO_3 и т. д.), то молярная концентрация эквивалента равна молярной концентрации; у других веществ эти концентрации их растворов отличаются в целое число раз. Например, молярная концентрация эквивалента одномолярного раствора серной кислоты равна двум, ортофосфорной кислоты – трем, сульфата алюминия – шести и т.д.

4. *Моляльность* (C_m) растворов выражается количеством растворенного вещества в одном килограмме растворителя. Так, при растворении 85 г нитрата натрия (1 моль) в 500 мл воды получают раствор, моляльность которого равна двум, так как в этом растворе на 1 кг растворителя (воды) приходится 2 моль $NaNO_3$.

5. *Титр* (T) растворов определяется массой растворенного вещества (г) в одном мл (cm^3) раствора.

6. *Молярной долей* (N) вещества называется отношение его количества к общему количеству компонентов раствора. Если количества растворителя и растворенного вещества выразить через n_1 и n_2 , то их молярные доли N_1 и N_2 будут равны:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad N_1 + N_2 = 1.$$

Плотность раствора отличается от плотности растворителя. Растворы неорганических соединений, молярная масса которых больше молярной массы воды (18 г/моль), имеют плотность больше плотности воды, причем с увеличением концентрации растворов их плотность увеличивается. Но если молярная масса растворенного вещества меньше, чем воды, то плотность раствора меньше плотности воды и с увеличением концентрации она уменьшается.

Взаимосвязь плотности и концентрации раствора выражается в виде таблиц, которые приводятся в справочниках. В приложении I приведены справочные данные по плотности водных растворов наиболее распространенных неорганических соединений.

С концентрацией растворов связано много различных расчётов, которые проводятся не только в химии и химической технологии, но и в других областях техники, в которых применяются растворы.

Пример 3. В 1 л воды растворено 160 г NaOH. Выразить всеми способами концентрацию раствора, плотность которого равна 1150 кг/м³.

Решение. При решении имеем в виду, что молярная масса и молярная масса эквивалента NaOH одинаковы и равны 40 г/моль, молярная масса воды равна 18 г/моль, объем 1 л – это 1000 мл, масса одного литра воды равна 1 кг (или 1000 г), а плотность 1150 кг/м³ – это 1,15 г/мл.

1) Определяем массу полученного раствора:

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NaOH}) = 1000 + 160 = 1160 = 11,16 \text{ кг}$$

2) Находим объем раствора:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1160}{1,15} = 1008,7 \text{ мл}$$

3) Вычисляем количества воды и гидроксида натрия в растворе:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль}; \quad n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{160}{40} = 4,00 \text{ моль}$$

4) Определяем массовую долю растворенного вещества:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m} \cdot 100 = \frac{160}{1160} \cdot 100 = 13,8 \%$$

5) Находим молярную и эквивалентную концентрацию раствора:

$$C = C_{\text{ЭК}} = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{4,00}{1,0087} = 3,9655 \text{ моль/л}$$

6) Вычисляем моляльность раствора:

$$C_m = \frac{n(\text{NaOH})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,00}{1} = 4,00 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$$

7) Определяем титр:

$$T = \frac{m(\text{NaOH})}{V} = \frac{160}{1008,7} = 0,15862 \text{ г/мл}$$

8) Находим мольную долю гидроксида натрия:

$$N(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,00}{4,00 + 55,56} = \frac{4,00}{59,56} = 0,067$$

9) Находим мольную долю воды:

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{55,56}{55,56 + 4,00} = \frac{55,56}{59,56} = 0,933$$

Ответ. $\omega(\text{NaOH}) = 13,8 \%$; $C = 3,9655$ моль/л; $C_{\text{эк}} = 3,9655$ моль/л;
 $C_m = 4,00$ моль/л; $T = 0,1582$ г/мл; $N(\text{NaOH}) = 0,067$; $N(\text{H}_2\text{O}) = 0,067$

Пример 4. В 900 г воды растворили 100 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Определить массовую долю сульфата меди в растворе.

Решение. 1) Молярная масса безводного сульфата меди равна 160 г/моль, а кристаллогидрата – 250 г/моль. Находим массу CuSO_4 в чистом виде в 100 г кристаллогидрата:

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{160 \cdot 100}{250} = 64 \text{ г}$$

2) Находим массу раствора:

$$m = 900 + 100 = 1000 \text{ г}$$

3) Определяем массовую долю сульфата меди в растворе:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{64 \cdot 100}{1000} = 6,4 \%$$

Ответ. 6,4 %

Пример 5. Какие объемы воды и 40%-го раствора гидроксида натрия плотностью 1430 кг/м³ потребуются для приготовления 400 мл двумолярного раствора этой щелочи?

Решение. 1) Вычисляем массу NaOH, которая должна содержаться в 400 мл двумолярного раствора этой щелочи:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot 40 \cdot 400}{1000} = 32 \text{ г}$$

2) Находим массу 40%-го раствора, содержащего 32 г NaOH:

$$m = \frac{32}{0,4} = 80 \text{ г}$$

3) Вычисляем объем раствора:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{80}{1,43} = 56 \text{ мл}$$

4) Находим объем воды:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 400 - 56 = 344 \text{ мл}$$

Ответ. 344 и 56 мл

Пример 6. Какой объем 10%-й серной кислоты ($\rho = 1066 \text{ кг/м}^3$) потребуется для взаимодействия со 100 мл 13,7%-го раствора карбоната натрия Na_2CO_3 плотностью 1145 кг/м^3 ?

Решение. 1) Масса 100 мл раствора Na_2CO_3 равна 114,5 г. Определяем массу карбоната натрия в этом растворе:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 114,5 \cdot 0,137 = 15,68 \text{ г}$$

2) Записываем уравнение реакции и рассчитываем массу серной кислоты, взаимодействующую с 15,68 г карбоната натрия:



$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{106 \cdot 98}{15,68} = 66,25 \text{ г}$$

3) Вычисляем массу и объем 10%-й серной кислоты:

$$m = \frac{66,25 \cdot 100}{10} = 662,5 \text{ г}; \quad V = \frac{662,5}{1,066} = 621,5 \text{ мл}$$

Ответ. 621,5 мл

1.6. Растворимость веществ

Растворимостью называется свойство вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости является концентрация его насыщенного раствора. Поэтому растворимость может быть выражена теми же способами, что и концентрация, например массовой долей растворенного вещества в насыщенном растворе, молярной концентрацией насыщенного раствора и т.д.

Растворимость любого вещества (твёрдого, жидкого, газообразного) в общем случае обозначается символом s .

Растворимость твердых веществ часто выражают в граммах растворённого вещества, приходящегося на 100 г воды в насыщенном растворе при определённой температуре. Эта величина называется *коэффициент растворимости* (массовый); её обозначение – k_m . Коэффициент растворимости наиболее распространенных соединений при 273 К (0 °С) равен:

NaCl – 35,7	Na_2SO_4 – 4,5	Na_2CO_3 – 7,0	NaNO_3 – 72,7
KCl – 28,0	K_2SO_4 – 7,2	K_2CO_3 – 107,0	KNO_3 – 13,1
NH_4Cl – 29,4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 37,9	NaOH – 41,8	NH_4NO_3 – 122
CaCl_2 – 74,5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 70,1	KOH – 97,6	AgNO_3 – 122,2
BaCl_2 – 31,6	CuSO_4 – 14,3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 0,004	KMnO_4 – 6,38
FeCl_2 – 49,7	NaHCO_3 – 6,9	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,176	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 4,7
FeCl_3 – 74,4	KHCO_3 – 22,7	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ – 1,67	K_2CrO_4 – 59

Растворимость газов выражают в миллилитрах газа, растворяющихся в 100 г воды до образования насыщенного раствора при нормальном давлении газа (101325 Па). Эта величина называется *объемным коэффициентом растворимости газа*; его обозначение – k_v . Для наиболее распространенных газов объемный коэффициент растворимости при 0 °С (273 К) равен:

He – 0,97	O ₂ – 4,89	N ₂ – 2,35	CO – 3,50
Ar – 5,20	O ₃ – 49,4	NO – 7,38	CO ₂ – 71,3
H ₂ – 2,15	Cl ₂ – 460	NH ₃ – 114250	H ₂ S – 437

Растворимость газов иногда выражают объемом газа, растворяющегося в одном объеме воды при нормальном давлении и определенной температуре. Эту величину называют *коэффициентом абсорбции газа*.

Пример 7. При растворении 360 г хлорида натрия в одном литре воды при 20 °С образовался насыщенный раствор плотностью 1,2 кг/л. Вычислить коэффициент растворимости хлорида натрия, его массовую долю в насыщенном растворе и молярную концентрацию насыщенного раствора.

Решение. 1) Масса одного литра воды равна 1 кг (или 1000 г). Если в одном литре воды растворяется 360 г вещества, то в 100 г – 36,0 г. Следовательно, коэффициент растворимости NaCl в воде при температуре 20 °С равен 36,0.

2) Масса насыщенного раствора равна 1360 г, масса соли в нем 360 г, поэтому массовая доля хлорида натрия в насыщенном растворе равна:

$$\omega = \frac{360}{1360} \cdot 100 = 26,5 \%$$

3) Объем получаемого насыщенного раствора составляет $1,36 : 1,2 = 1,13$ л. Молярная масса NaCl равна 58,5 г/моль, следовательно, количество хлорида натрия в растворе равно $360 : 58,5 = 6,15$ моль. Вычисляем молярную концентрацию раствора:

$$C = \frac{6,15}{1,13} = 5,44 \text{ моль / л}$$

Ответ. $k_m(\text{NaCl}) = 36,0$; $\omega = 26,5 \%$; $C_M = 5,44 \text{ М}$

Пример 8. Коэффициент растворимости нитрата калия при 60 °С равен 110. Какая масса этого вещества растворяется при данной температуре в 500 мл воды и чему равна масса получаемого насыщенного раствора?

Решение. Масса 500 мл воды составляет 500 г. Коэффициент растворимости (110) показывает массу вещества, которая растворяется в 100 г воды, следовательно, в 500 г воды растворяется 550 г KNO₃. Масса полученного насыщенного раствора будет равна 1050 г (или 1,05 кг).

Ответ. Растворяется 550 г, масса раствора 1,05 кг

Пример 9. Растворимость хлора в воде при 20 °С равна 300 мл газа в 100 г воды ($k_v = 300$). Чему равна массовая доля хлора в насыщенной при этой температуре хлорной воде?

Решение. 1) Растворимость газа выражается объемом, приведенным к нормальным условиям. Поэтому вначале вычисляем массу хлора в растворе, имея в виду, что его молярная масса равна 71 г/моль:

$$m = n \cdot M = \frac{V \cdot M}{V_m} = \frac{300 \cdot 71}{22400} = 0,95 \text{ г}$$

2) Масса раствора составляет $100 + 0,95 = 100,95$ г, следовательно, массовая доля хлора в нем равна:

$$\omega = \frac{0,95}{100,95} \cdot 100 = 0,94 \%$$

Ответ. 0,94 %

Пример 10. Коэффициент абсорбции сероводорода в воде при 20 °С равен 2,6. Чему равна массовая доля H_2S в насыщенном растворе сероводородной воды (сероводородной кислоты) при 20 °С и молярная концентрация раствора, плотность которого близка единице?

Решение. 1) Объем газа, который указывается коэффициентом абсорбции, приведен к нормальным условиям, поэтому вначале вычисляем массу растворенного сероводорода ($M = 34$ г/моль):

$$m(H_2S) = \frac{V \cdot M}{V_m} = \frac{2,6 \cdot 34}{22,4} = 3,95 \text{ г}$$

2) Масса одного литра воды равна 1000 г, масса раствора равна $1000 + 3,95 = 1003,95$ г; находим массовую долю H_2S в растворе:

$$\omega = \frac{3,95}{1003,95} \cdot 100 = 0,39 \%$$

3) Если плотность раствора близка единице, то объем раствора равен одному литру; исходя из этого, вычисляем молярную концентрацию раствора:

$$C = \frac{m(H_2S)}{M(H_2S) \cdot V} = \frac{3,95}{34 \cdot 1} = 0,116 \text{ моль/л}$$

Ответ. $\omega(H_2S) = 0,39 \%$; $C_M = 0,116 \text{ М}$

1.7. Теория растворимости

Растворимость вещества в первую очередь зависит от его состава, строения и свойств, а также от состава, строения и свойств растворителя. Она зависит также от внешних условий (от температуры и давления) и от присутствия в растворе других растворенных веществ. Общей теории растворимости нет, однако некоторые закономерности на качественном уровне объяснимы.

Еще в период алхимии было установлено правило: **подобное растворяется в подобном**. Это правило в настоящее время объясняется так. Пусть вещество А – растворитель, В – растворенное вещество, и их молекулы неполярны или малополярны. Тогда энергия межмолекулярного взаимодействия А–В мало отличается от энергии взаимодействий А–А и В–В, поэтому наблюдается хорошая или даже неограниченная растворимость, например йод, бром, толуол в бензоле. Хорошая растворимость наблюдается и тогда, когда оба вещества имеют полярные молекулы или ионную связь; этим объясняется растворимость в воде хлороводорода, бромоводорода, йодоводорода и ионных соединений – солей.

Наоборот, если энергия взаимодействия между молекулами А–А и В–В больше, чем между молекулами А–В, то одинаковые молекулы одного и того же компонента связываются предпочтительно между собой, и поэтому растворимость невелика. Этим объясняется, например, плохая растворимость полярных галогеноводородов в неполярном бензоле и неполярных газов (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4) в полярном растворителе – воде.

Таким образом, растворимость вещества определяется тем, насколько различается энергия межмолекулярного взаимодействия в чистом растворяемом веществе и в чистом растворителе. Если значения энергии взаимодействия близки, то растворимость, как правило, велика, а если же они различаются сильно, то мала.

Растворимость вещества увеличивается при образовании между ним и растворителем водородной связи (спирт, сахар, фтороводород, серная кислота, фосфорная кислота, хлорная кислота в воде).

На растворимость ионных соединений влияет взаимная поляризация ионов. Если в ионном соединении происходит поляризация ионов, то это приводит к уменьшению степени ионности связи и растворимости соединения. Например, в ряду соединений серебра AgF – $AgCl$ – $AgBr$ – AgI катион серебра (d-элемента) обладает сильным поляризующим действием, а поляризация ионов в последовательности F^- – Cl^- – Br^- – I^- увеличивается в связи с увеличением их радиуса. Поэтому у этих соединений степень ионности связи и, как следствие, растворимость уменьшаются. Однако в ряду аналогичных соединений натрия растворимость, наоборот, увеличивается, так как катион натрия (s-элемента) обладает слабым поляризующим действием. В этих соединениях (NaF , $NaCl$, $NaBr$, NaI) поляризуемости анионов не происходит, но длина связи увеличивается, а энергия связи уменьшается, что и является причиной увеличения растворимости.

Вещество считается хорошо *растворимым* при концентрации его насыщенного раствора $>0,1$ моль/л, *малорастворимым* при концентрации от 0,001 до 0,1 моль/л и практически *нерастворимым* при концен-

трации его насыщенного раствора менее 0,001 моль/л. Соответствующие данные приведены в приложении II, в котором хорошо растворимые вещества обозначены, как принято в химии, буквой **p**, малорастворимые – **m** и практически нерастворимые – **n**. Символ ∞ обозначает неограниченную нерастворимость, а прочерк – невозможность получения вещества в водном растворе вследствие его неустойчивости или гидролиза.

Из приложения II следует, что в воде растворимы все нитраты, нитриты и ацетаты. Растворимы все хлориды, бромиды и йодиды, кроме соответствующих соединений серебра и свинца. Все сульфаты растворимы, кроме сульфатов кальция, стронция, бария, серебра и свинца. Растворимы все соли натрия, калия и аммония. В воде растворимы все кислоты, кроме кремниевой и сероводородной.

К нерастворимым веществам относятся все основания, кроме щелочей и NH_4OH , а из солей – карбонаты, сульфиды, фосфаты и силикаты, за исключением соответствующих солей щелочных металлов.

На растворимость веществ влияет температура, так как растворение сопровождается поглощением или выделением теплоты.

Поскольку насыщенный раствор – это состояние равновесия:



то к нему применим принцип Ле-Шателье. В соответствии с ним, растворимость твердых веществ, растворяющихся с поглощением тепла, при повышении температуры увеличивается, а для тех веществ, которые растворяются с поглощением тепла, – уменьшается. Данные о растворимости веществ при различных температурах приводятся в справочной литературе, для наиболее распространённых неорганических соединений – в приложении III.

Зависимость растворимости от температуры принято изображать графически в виде *кривых растворимости*. На рис. 1 приведены кривые растворимости в координатах: коэффициент растворимости (k_m) – температура (Т), из которых видно, что растворимость нитратов серебра, натрия и калия с повышением температуры сильно возрастает, а растворимость хлорида натрия увеличивается незначительно. Имеются вещества, например гидроксид кальция, растворимость которых при повышении температуры уменьшается.

Сложный вид кривой растворимости сульфата натрия объясняется тем, что до температуры 32 °С в равновесии с насыщенным раствором находится кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, растворение которого сопровождается поглощением тепла, а при более высоких температурах – сульфат натрия Na_2SO_4 , который растворяется с выделением тепла; наибольшей растворимостью это вещество обладает при 22 °С.

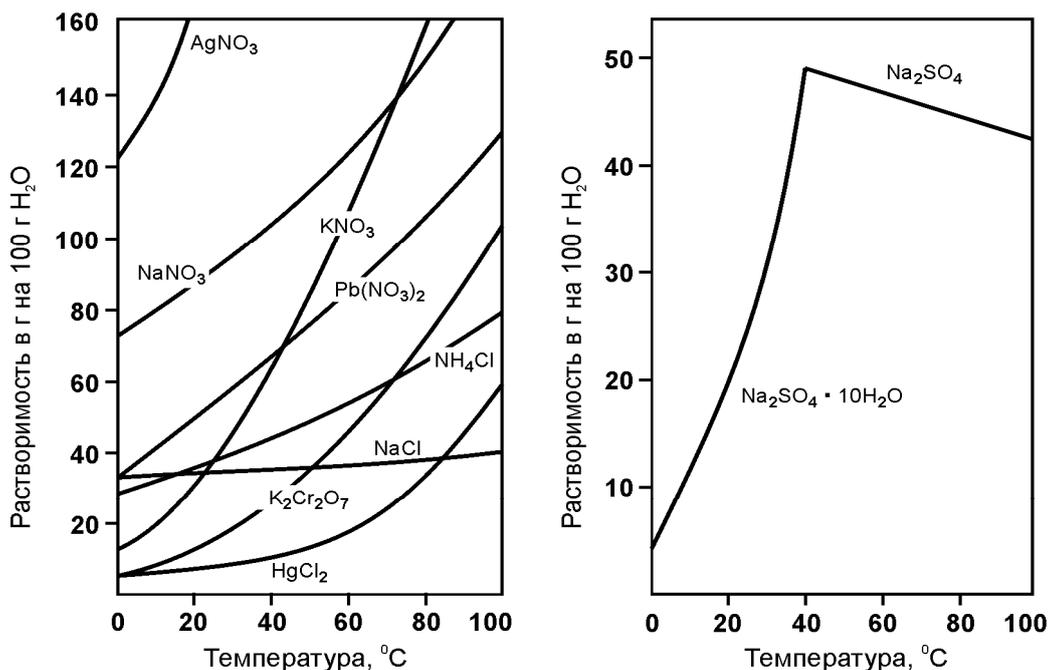


Рис. 1. Кривые растворимости различных веществ в воде

На растворимость газообразных веществ влияет давление.

При растворении газа в жидкости объем получаемого насыщенного раствора существенно уменьшается по сравнению с исходным объемом газа и растворителя. Поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье, повышение давления приводит к увеличению растворимости газа.

Зависимость растворимости газов от давления описывается *законом Генри* (1802): **при постоянной температуре растворимость чистого идеального газа пропорциональна его давлению, а растворимость компонентов газовой смеси – пропорциональна их парциальным давлениям в смеси.** Математическим выражением закона Генри является уравнение, которое называется *изотермой растворимости*:

$$s = k \cdot P,$$

где s – растворимость газа, P – давление, k – коэффициент пропорциональности, который называется *константой Генри*. Константа Генри зависит от природы газа, растворителя и от температуры. При фиксированной температуре она равна растворимости газа в данном растворителе при нормальном давлении 101325 Па.

Закон Генри описывает растворимость идеального газа. Поэтому его нельзя применять при высоких давлениях, когда поведение всех газов заметно отличается от идеального, а также при химическом взаимодействии газа с растворителем.

При растворении твердых веществ и жидкостей объем системы изменяется незначительно, поэтому растворимость твердых и жидких веществ практически от давления не зависит.

На растворимость вещества влияет присутствие в растворе других растворенных веществ. В присутствии других веществ растворимость данного вещества обычно уменьшается. Например, растворимость хлора в насыщенном растворе хлорида натрия в 10 раз меньше, чем в воде; фенол в солевом растворе растворяется хуже, чем в воде и т.д. Понижение растворимости данного вещества в присутствии других веществ (обычно это соли) называется *высаливанием*. Причиной высаливания является гидратация (сольватация) находящихся в растворе других веществ, ведущая к уменьшению числа свободных молекул растворителя, а с ним и к понижению его растворяющей способности.

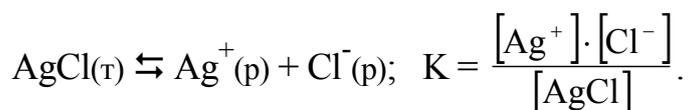
1.8. Произведение растворимости

Растворимость малорастворимых и практически нерастворимых веществ характеризуется *произведением растворимости* (ПР), которое равно безразмерному числу, получаемому при перемножении молярных концентраций ионов, на которые распадается данное вещество при растворении, в степенях, равных числу ионов в формуле вещества.

Произведение растворимости – справочная величина. В приложении IV приведены выражения и численные значения произведений растворимости наиболее известных малорастворимых и практически нерастворимых веществ.

Физико-химический смысл произведения растворимости рассмотрим на примере хлорида серебра.

В насыщенном растворе между осадком AgCl и ионами в растворе устанавливается гетерогенное равновесие:



Концентрация AgCl в осадке – постоянная величина, которую объединяют с константой равновесия и получают новую постоянную величину, которая называется произведением растворимости (ПР):

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

Таким образом, с позиций химической термодинамики произведение растворимости – это константа гетерогенного равновесия между осадком вещества и его ионами в насыщенном растворе.

Скорость, с которой протекает прямой процесс перехода вещества в раствор, пропорциональна поверхности осадка S:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot S,$$

где $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямого процесса. Но скорость обратного процесса пропорциональна как поверхности осадка, так и произведению концентраций ионов в растворе:

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot S \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-],$$

где $k_{\text{обр}}$ – константа скорости обратного процесса.

В состоянии равновесия скорости прямого и обратного процессов равны, следовательно

$$k_{\text{пр}} \cdot S = k_{\text{обр}} \cdot S \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Разделив обе части полученного выражения на $k_{\text{обр}} \cdot S$, получаем:

$$\frac{K_{\text{пр}}}{K_{\text{обр}}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ПР}.$$

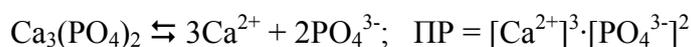
Таким образом, с позиций химической кинетики произведение растворимости является отношением константы скорости растворения вещества к константе скорости обратного процесса – его образования.

Существует правило произведения растворимости, которое имеет большое практическое значение и формулируется так: **для насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого вещества произведение концентраций его ионов в степенях, равных числу ионов в формульной единице вещества, является при данной температуре постоянной величиной, которая называется произведением растворимости.**

Правило произведения растворимости используется в расчётах при синтезе, разделении, очистке и количественном анализе веществ. По справочным значениям ПР можно определить растворимость вещества, вычислить объём воды, необходимый для растворения данной массы вещества, найти условия образования или растворения осадка и т. д.

Пример 11. Вычислить растворимость в моль/л и в г/л ортофосфата кальция и молярные концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в насыщенном растворе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, произведение растворимости которого равно $2 \cdot 10^{-29}$.

Решение. 1) Записываем схему гетерогенного равновесия ортофосфата кальция в насыщенном растворе и выражение произведения растворимости:



2) Растворимость ортофосфата кальция в моль/л обозначим x . В этом случае

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x, \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2x, \quad \text{ПР} = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108x^5$$

Отсюда находим x :

$$x = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108}} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

3) Вычисляем растворимость (s) ортофосфата кальция в г/л, учитывая, что его молярная масса равна 310 г/моль:

$$s = M \cdot x = 310 \cdot 0,75 \cdot 10^{-6} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$$

4) Находим концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{Ответ. } 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ М}; \quad 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}; \quad 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ М}; \quad 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

Пример 12. Произведение растворимости хлорида серебра $1,8 \cdot 10^{-10}$. Вычислить объём воды, который потребуется для растворения одного грамма этого вещества.

Решение. 1) Записываем схему гетерогенного равновесия хлорида серебра в насыщенном растворе и выражение произведения растворимости:



2) Растворимость хлорида серебра обозначим x ; в этом случае

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x, \quad \text{ПР} = x^2$$

и можно вычислить x :

$$x = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

3) Молярная масса хлорида серебра равна 143,3 г/моль; вычисляем растворимость (s) хлорида серебра в г/л:

$$s = M \cdot x = 143,3 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

4) Находим объём воды, необходимый для растворения одного грамма хлорида серебра:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{S} = \frac{1}{1,86 \cdot 10^{-3}} = 537,6 \text{ л}$$

Ответ. 537,6 л

Пример 13. Определить растворимость сульфата бария. Как изменится растворимость BaSO_4 после добавления к одному литру его насыщенного раствора 1,74 г сульфата калия K_2SO_4 ?

Решение. 1) Сульфат бария ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) при растворении диссоциирует по схеме:



поэтому молярные концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} одинаковы и, следовательно, растворимость $BaSO_4$ равна:

$$[BaSO_4] = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2) Молярная масса K_2SO_4 равна 174 г/моль, следовательно, количество сульфата калия в одном литре раствора составляет 0,01 моль.

3) После добавления сульфата калия концентрацию ионов Ba^{2+} обозначим s моль/л, а ионов SO_4^{2-} – $(s + 0,01)$ моль/л, где 0,01 – дополнительная концентрация ионов, обусловленная диссоциацией 0,01 моль/л сульфата калия. Поскольку произведение концентраций ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} равно произведению растворимости сульфата бария, то можно вычислить новую растворимость s :

$$s(s + 0,01) = 1,1 \cdot 10^{-10}; \quad s^2 + 0,01s - 1,1 \cdot 10^{-10} = 0; \quad s = 1 \cdot 10^{-2}$$

4) Растворимость $BaSO_4$ в растворе сульфата калия меньше его растворимости в воде ($1,05 \cdot 10^{-5}$) примерно в 1000 раз.

Ответ. $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Уменьшается в 1000 раз

Из правила произведения растворимости следует, что **малорастворимые и практически нерастворимые вещества выпадают в осадок, если произведение концентраций их ионов (в степенях, равных числу ионов в формуле вещества) больше величины ПР, и растворяются, если это произведение меньше величины ПР.**

Пример 14. Выпадает ли осадок фторида бария ($ПР = 1,1 \cdot 10^{-6}$) при смешивании одинаковых объемов сантимолярных растворов нитрата бария и фторида калия?

Решение. 1) При смешивании одинаковых объемов данных растворов объем увеличивается в два раза, а концентрации ионов Ba^{2+} и F^- в два раза уменьшаются и становятся равными $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2) Фторид бария при растворении диссоциирует по схеме:



поэтому его произведение растворимости выражается формулой

$$ПР = [Ba^{2+}] \cdot [F^-]^2$$

Рассчитываем произведение концентраций ионов Ba^{2+} и F^- в растворе после смешивания данных растворов:

$$[Ba^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 = 1,25 \cdot 10^{-7}$$

Полученная величина меньше произведения растворимости фторида бария, следовательно в этом случае BaF_2 в осадок не выпадает.

Ответ. Не выпадает

Глава 2. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1. Идеальный раствор

Для количественного описания общих свойств растворов используется модель *идеального раствора*.

Иногда говорят, что идеальным является раствор, в котором отсутствует межмолекулярное взаимодействие между частицами растворённого вещества. Но это не так. Растворы образуются в результате межмолекулярного взаимодействия, то есть межмолекулярное взаимодействие при образовании растворов неизбежно. Но если все частицы, образующие раствор, имеют одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия, то в этом случае образование раствора идёт без изменения внутренней энергии, то есть с нулевым тепловым эффектом. Именно это является первым признаком идеального раствора. Кроме этого, в идеальном растворе все частицы имеют одинаковые размеры, поэтому при образовании такого раствора не изменяется объём.

Таким образом, **идеальным называется раствор, в котором все частицы имеют одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия и одинаковые размеры и образование которого не сопровождается тепловым эффектом и изменением объёма.**

Все растворы обладают некоторыми свойствами, которые не зависят от природы растворённого вещества и зависят только от концентрации: диффузия и осмос, давление пара, температура кипения и замерзания. Эти свойства называются *коллигативными*. Теоретическое описание этих свойств с высокой точностью возможно лишь для идеального раствора.

К свойствам идеального раствора наиболее близки разбавленные растворы *неэлектролитов* – растворы, не проводящие электрический ток. Такие растворы образуются при растворении в воде одноатомных газов и газов с неполярной ковалентной связью в молекулах, а также многих органических соединений (спирты, сахар, формалин и т.д.). В растворах неэлектролитов растворённое вещество находится в виде молекул – нейтральных частиц, которые не проводят электрический ток.

2.2. Диффузия и осмос

Раствор представляет собой гомогенную систему. Частицы растворённого вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объёму раствора. Процесс самопроизвольного распределения вещества по всему предоставленному ему объёму называется *диффузией*. В ходе диффузии воз-

растает энтропия, поскольку беспорядочность распределения частиц в растворе увеличивается по сравнению с исходным состоянием. Возрастание энтропии является причиной самопроизвольного протекания процесса диффузии, его движущей силой. Если в сосуд налить концентрированный раствор, а поверх него чистый растворитель, то диффузия протекает в обоих направлениях: растворённое вещество диффундирует в растворитель, а растворитель – в раствор. Через некоторое время в результате двухсторонней диффузии концентрация по всему объёму выравнивается.

Можно создать условия, при которых диффузия идёт только в одном направлении. Для этого раствор и растворитель необходимо разделить плёнкой, через которую проходят молекулы растворителя, но не проходят частицы растворённого вещества. Такая плёнка называется *полупроницаемой перегородкой*; полупроницаемые перегородки существуют в природе, а также их получают искусственно. В этом случае возможна только односторонняя диффузия растворителя в раствор.

Процесс односторонней диффузии растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.

Если взять стеклянную трубку, перекрытую с одного конца полупроницаемой перегородкой, заполнить часть трубки раствором и опустить её в сосуд с водой, то вследствие осмоса вода из сосуда начнёт диффундировать в трубку с раствором. По мере диффузии воды объём раствора в трубке возрастает и давление на перегородку со стороны раствора увеличивается. Таким образом, возникает гидростатическое давление столба жидкости высотой h , препятствующее диффузии растворителя в раствор. При некотором давлении наступает равновесие: сколько молекул воды проходит в раствор, столько же выталкивается обратно увеличившимся давлением. Равновесное давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через перегородку, называется *осмотическим давлением*. Схема возникновения осмотического давления приведена на рисунке 2.

Установлено (В. Пфеллер, 1887), что осмотическое давление зависит от концентрации и температуры раствора, но не зависит ни от природы растворённого вещества, ни от природы растворителя. Для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления ($P_{осм}$) от молярной концентрации (C) и температуры (T) выражается уравнением (Я. Вант-Гофф, 1887):

$$P_{осм} = C \cdot R \cdot T.$$

Молярная концентрация C , как известно, равна отношению количества растворённого вещества n к объёму раствора V , а количество веще-

ства равно его массе, поделённой на молярную массу M . Поэтому уравнение Вант-Гоффа можно записать в таком виде:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T \quad \text{или} \quad P_{\text{осм}} \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

Последнее уравнение является уравнением состояния идеального газа. Следовательно, **осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворённое вещество, если бы при данной температуре оно в виде газа занимало объём раствора (осмотический закон Вант-Гоффа).**

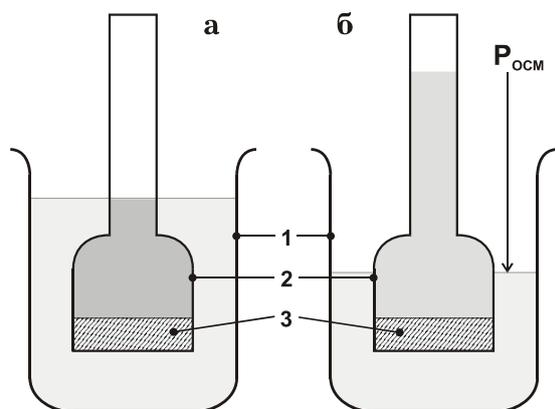


Рис. 2. Схема возникновения осмотического давления:
 а – начальное состояние,
 б – конечное состояние,
 1 – сосуд с водой,
 2 – трубка с раствором,
 3 – полупроницаемая перегородка

Осмотическое давление – это большое давление. Например, в одном литре одномолярного раствора неэлектролита находится один моль растворённого вещества. Это количество вещества в виде газа при нормальных условиях заняло бы объём 22,4 л. Это означает, что осмотическое давление одномолярного раствора неэлектролита в 22,4 раза больше нормального атмосферного давления, то есть оно равно 2262,4 кПа.

Осмоз играет важную роль в росте и развитии растений и животных, так как процессы обмена и усвоения питательных веществ осуществляются благодаря осмосу.

В научных исследованиях осмотическое давление измеряют для определения молярных масс растворённых веществ.

При внешнем давлении, большем осмотического, наблюдается *обратный осмос*, то есть процесс диффузии (через полупроницаемую перегородку) молекул растворителя. Обратный осмос применяется в технике для очистки сточных вод и для регенерации дорогостоящих растворителей.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*.

Пример 15. Определить осмотическое давление при 17 °С раствора, в 500 мл которого содержится 17,1 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Решение. Молярная масса сахара равна 342 г/моль, температура раствора равна 290 К. Осмотическое давление раствора вычисляем по уравнению Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T = \frac{17,1 \cdot 8,314 \cdot 290}{342 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 241106 \text{ Па} \approx 241 \text{ кПа}$$

Ответ. 241 кПа

Пример 16. Для определения неизвестного одноатомного спирта взяли 11,5 г этого вещества, растворили в воде, объём довели до 500 мл и измерили осмотическое давление полученного раствора, которое оказалось равным 1218 кПа. Установить формулу спирта.

Решение. Из уравнения Вант-Гоффа выражаем и вычисляем молярную массу неэлектролита:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P_{\text{осм}} \cdot V} = \frac{11,5 \cdot 8,314 \cdot 293}{1218000 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 46 \text{ г/моль}$$

Среди представителей гомологического ряда одноатомных спиртов молярную массу 46 г/моль имеет этиловый спирт.

Ответ. C_2H_5OH

Пример 17. Раствор, содержащий 3,2 г метанола CH_3OH в одном литре воды, при 18 °С изотоничен раствору анилина $C_6H_5NH_2$. Какая масса анилина содержится в одном литре раствора?

Решение. 1) Изотонические растворы имеют одинаковое осмотическое давление. Поэтому вначале вычисляем осмотическое давление обоих растворов, используя данные о растворе метанола:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{3,2 \cdot 8,314 \cdot 291}{32 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 241937,4 \text{ Па}$$

2) Находим массу анилина ($M = 93$ г/моль) в одном литре раствора, который имеет вычисленную величину осмотического давления:

$$m = \frac{241937,4 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 93}{8,314 \cdot 291} = 9,3 \text{ г}$$

Ответ. 9,3 г

Вычисление массы анилина в этом примере можно осуществить одним действием, если приравнять правые части уравнения Вант-Гоффа и выразить неизвестную величину в общем виде.

2.3. Давление пара над раствором

При любой температуре идет испарение жидкости. В закрытых сосудах одновременно с испарением идет обратный процесс – конденсация. В состоянии равновесия, когда скорости процессов испарения и конденсации равны, пар над жидкостью называется насыщенным. Его давление при данной температуре характеризует *летучесть* жидкости: чем выше давление насыщенного пара над жидкостью, тем более она летуча. Например, давление насыщенного пара при 20 °С над водой равно 2337 Па, ртутью – 0,173 Па, спиртом – 5866 Па, ацетоном – 24227 Па.

Это означает, что спирт и ацетон более летучие, а ртуть – менее летучая, чем вода, жидкости.

При нагревании жидкостей давление насыщенного пара над ними увеличивается. Например, давление насыщенного пара над водой при различных температурах равно (Па): 610,7 (0 °С), 1227 (10 °С), 2337 (20 °С), 7334 (40 °С), 19920 (60 °С), 43360 (80 °С), 101325 (100 °С), 198500 (120 °С). Температура, при которой давление насыщенного пара становится равным атмосферному давлению (101325 Па), является температурой кипения жидкости; для воды она равна 100 °С (373,15 К).

Давление насыщенного пара над раствором (P) складывается из парциальных давлений растворителя (p_1) и растворённого вещества (p_2):

$$P = p_1 + p_2$$

Парциальные давления паров компонентов смеси зависят от количественного состава смеси: согласно *закону Генри*, **они пропорциональны их мольным долям (N) в смеси:**

$$p_1 = P_1^0 \cdot N_1, \quad p_2 = P_2^0 \cdot N_2,$$

где P_1^0 и P_2^0 – давления насыщенных паров чистых растворителя и растворённого вещества; N_1 и N_2 – мольные доли растворителя и растворённого вещества в растворе.

Таким образом, давление насыщенного пара над раствором равно:

$$P = p_1 + p_2 = P_1^0 \cdot N_1 + P_2^0 \cdot N_2$$

Если растворённое вещество нелетучее (нелетучим можно считать вещество, температура кипения которого примерно на 150 К или более отличается от температуры кипения растворителя), то $P_2^0 = 0$ и $p_2 = 0$. В этом случае давление насыщенного пара над раствором равно парциальному давлению его летучего компонента – растворителя:

$$P = p_1 = P_1^0 \cdot N_1$$

Давление насыщенного пара над раствором (P) меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем (P_1^0). Если разность давлений обозначить ΔP , то после подстановок и математических преобразований можно получить следующие соотношения:

$$\Delta P = P_1^0 - P, \quad \Delta P = P_1^0 - P_1^0 \cdot N_1, \quad \Delta P = P_1^0 \cdot (1 - N_1), \quad \Delta P = P_1^0 \cdot N_2,$$

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = N_2.$$

Таким образом, **понижение давления насыщенного пара над раствором пропорционально, а относительное понижение давления насыщенного пара равно мольной доле растворённого вещества.**

Эта закономерность, установленная французским химиком Раулем (1887) при изучении растворов неэлектролитов, называется *первым законом Рауля*.

Практическое значение первого закона Рауля состоит в том, что по давлению насыщенного пара, определяемого опытным путём, можно рассчитать мольную долю и молярную массу растворённого вещества.

Если количества растворённого вещества и растворителя обозначить n_1 и n_2 , то математическое выражение первого закона Рауля принимает следующий вид:

$$\Delta P = P_1^0 \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где n_2 – неизвестная величина.

В разбавленных растворах $n_1 \gg n_2$, поэтому $n_1 + n_2 \approx n_1$. Таким образом, для разбавленных растворов получаем упрощённые выражения для вычисления мольной доли и молярной массы растворённого вещества:

$$\Delta P = P_1^0 \frac{n_1}{n_2}; \quad n_2 = \frac{m}{M} = \frac{\Delta P \cdot n_1}{P_1^0}; \quad M = \frac{m \cdot P_1^0}{n_1 \cdot \Delta P}.$$

Пример 18. Вычислить давление насыщенного пара над 4%-м водным раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 40 °С.

Решение. Принимаем массу раствора 100 г, тогда масса воды в нём составит 96 г, а глюкозы 4 г. Молярная масса воды равна 18 г/моль, а глюкозы 180 г/моль. Давление насыщенного пара над чистой водой при 40 °С равно 7374 Па (справочная величина).

1) Определяем количество воды (n_1) и глюкозы (n_2) и мольную долю глюкозы (N_2) в растворе:

$$n_1 = \frac{96}{18} = 5,333 \text{ моль}; \quad n_2 = \frac{4}{180} = 0,022 \text{ моль}; \quad N_2 = \frac{0,022}{5,333} = 0,004$$

2) Вычисляем величину понижения давления пара над раствором:

$$\Delta P = 7374 \cdot 0,004 = 29 \text{ Па}$$

3) Вычисляем давление насыщенного пара над раствором:

$$P = 7374 - 29 = 7345 \text{ Па}$$

Ответ. 7345 Па

Пример 19. При 30 °С давление насыщенного пара воды равно 4241 Па, а давление насыщенного пара над 5%-м водным раствором карбамида (мочевины) уменьшается до 4174 Па. Вычислить молярную массу карбамида.

Решение. В 100 г раствора содержится 5 г карбамида, молярная масса M которого неизвестна, и 95 г воды (молярная масса $M = 18$ г/моль).

1) Количество воды (n_1) равно: $n_1 = \frac{95}{18} = 5,278$ моль

2) Понижение давления пара (ΔP) равно:

$$\Delta P = 4241 - 4174 = 67 \text{ Па}$$

3) По выражению, полученному для разбавленных растворов неэлектролитов (см. выше), вычисляем молярную массу растворённого вещества карбамида:

$$M = \frac{5 \cdot 4241}{5,278 \cdot 67} = 60 \text{ г/моль}$$

Ответ. 60 г/моль

Данный пример является учебной задачей, поэтому формула растворённого вещества карбамида известна: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Расчёт молярной массы по формуле подтверждает полученный результат.

2.4. Температура кипения и замерзания растворов

Все индивидуальные вещества, в том числе растворители, характеризуются строго постоянными температурами кипения-конденсации и плавления-кристаллизации (замерзания). По сравнению с ними температура кипения растворов повышается, а температура кристаллизации (замерзания) понижается, причём, понижается тем сильнее, чем концентрированнее раствор.

Из растворов выкипает при кипении и кристаллизуется при замерзании только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его кипения и замерзания увеличивается, что приводит к ещё большему повышению температуры кипения и снижению температуры замерзания. Таким образом, раствор кипит и замерзает не при строго постоянных температурах, а в некоторых температурных интервалах. Температурой кипения и температурой замерзания раствора называются температуры начала этих процессов.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем соответствует принципу Ле-Шателье.

Запишем уравнения обратимых процессов кипения-конденсации и плавления-кристаллизации:



При растворении в воде какого-либо вещества концентрация молекул H_2O в жидкости уменьшится и пойдут процессы, увеличивающие её: конденсация в первом уравнении и плавление – во втором. Для установления нового равновесия в первом случае необходимо повысить температуру, во втором понизить.

Если на диаграмму состояния воды (рис. 3) нанести диаграмму состояния водного раствора нелетучего вещества, то в соответствии с первым законом Рауля кривая кипения для раствора будет располагаться правее, а кривая плавления левее, чем для воды.

Пересекая диаграмму состояния прямой горизонтальной линией, соответствующей нормальному атмосферному давлению 101325 Па, видим, что температуры кипения и замерзания для воды равны 100 °С и 0 °С, а для раствора они, соответственно, выше 100°С и ниже 0°С.

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя называется *повышением температуры кипения раствора* ($\Delta T_{\text{кип}}$), а разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора – *понижением температуры замерзания раствора* ($\Delta T_{\text{зам}}$).

Изучая кипение и замерзание растворов, Рауль установил, что **повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально молярности растворов**. Эта закономерность называется *вторым законом Рауля*; его математическим выражением являются уравнения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot C_{\text{м}}, \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}},$$

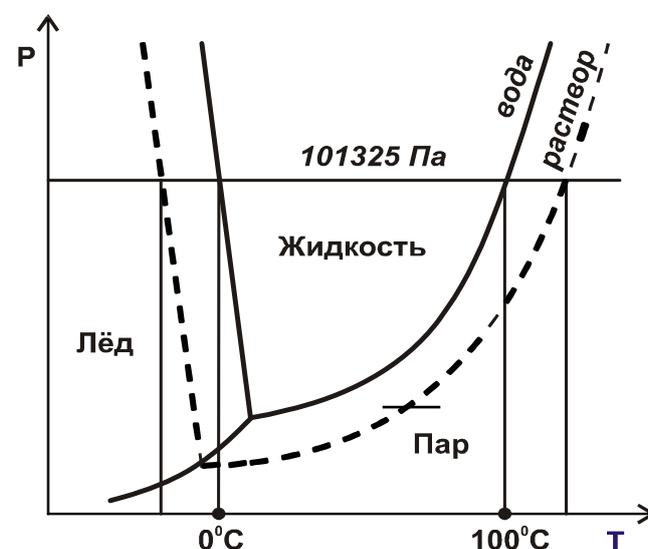


Рис. 3. Диаграмма состояния воды (сплошная линия) и водного раствора нелетучего вещества (пунктирная линия)

где C_m – моляльность раствора; K_3 – *эбулиоскопическая* постоянная растворителя (от лат. «*ebullire*» – выкипать); K_K – *криоскопическая* постоянная растворителя (от греч. «криос» – холод).

Постоянные K_3 и K_K не зависят от природы растворённого вещества, а характеризуют лишь растворитель. Известны уравнения для расчёта этих постоянных, в которые входят только характеристики растворителя:

$$K_3 = \frac{R \cdot T_{\text{кип}}^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta H_{\text{кип}}}; \quad K_K = \frac{R \cdot T_{\text{зам}}^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}},$$

где M – молярная масса растворителя; $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{зам}}$ – его температура кипения и замерзания; $\Delta H_{\text{кип}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота кипения и замерзания растворителя; R – молярная газовая постоянная.

Численное значение эбулиоскопической постоянной равно тому повышению температуры кипения, которая наблюдалась бы для одномолярного раствора неэлектролита, если бы этот раствор был идеальным. Аналогичен физико-химический смысл криоскопической постоянной для замерзания раствора. Но вычислять эти характеристики не надо, так как они имеются в справочной литературе. Справочные значения констант K_3 и K_K для некоторых растворителей приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Эбулиоскопическая K_3 и криоскопическая K_K постоянные некоторых растворителей

Растворитель	K_3	K_K	Растворитель	K_3	K_K
Вода	0,52	1,86	Бензол	2,57	5,12
Этиловый спирт	1,16		Нитробензол	3,69	5,87
Диэтиловый эфир	2,02	1,73	Фенол	–	7,27
Уксусная кислота	3,07	3,81	Тетрахлорид углерода	5,30	29,8

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбулиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ.

Понижение температуры замерзания растворов используется в технике для приготовления *антифризов* – жидкостей с низкой температурой замерзания, заменяющих воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время.

Пример 22. В 100 мл воды растворили 4 г неэлектролита, в состав которого входят углерод (50,70 %), водород (4,23 %), кислород (45,07 %). Раствор замерзает при $-0,524^{\circ}\text{C}$. Определить формулу вещества.

Решение. Задачу решаем в следующей последовательности: сначала находим по составу вещества его простейшую формулу, потом по температуре замерзания – моляльность раствора и истинную молярную массу вещества и после этого – его истинную формулу.

1) Простейшую формулу неэлектролита записываем в виде $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ и вычисляем неизвестные величины x , y и z :

$$x = \frac{50,70}{12} = 4,23; \quad y = \frac{4,23}{1} = 4,23; \quad z = \frac{45,07}{16} = 2,82$$

$$x : y : z = 4,23 : 4,23 : 2,82 = 3 : 3 : 2$$

Таким образом, простейшая формула вещества $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$; $M = 71$ г/моль.

2) По второму закону Рауля вычисляем моляльность раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}}; \quad C_{\text{м}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_{\text{к}}} = \frac{0,524}{1,86} = 0,282 \text{ моль/кг } \text{H}_2\text{O}$$

3) Вычисляем массу вещества в 1 кг воды, получаем 40 г.

4) Молярную массу находим по пропорции:

$$\begin{array}{ccc} 40 \text{ г вещества} & \text{составляют} & 0,282 \text{ моль} \\ M & - & 1 \text{ моль} \end{array}$$

$$\frac{40}{M} = \frac{0,282}{1}; \quad M = 142 \text{ г/моль}$$

5) Истинная молярная масса отличается от простейшей в 2 раза, следовательно, истинная формула вещества $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$.

Ответ. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$

Пример 23. В радиатор автомобиля налили жидкость, состоящую из 8 л воды и 2 л метилового спирта ($\rho = 0,8$ г/мл). При какой самой низкой температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что жидкость в радиаторе замёрзнет?

Решение. Задача сводится к определению (по второму закону Рауля) понижения температуры замерзания раствора по сравнению с водой.

1) Находим массу и количество метилового спирта CH_3OH , молярная масса которого $M = 32$ г/моль:

$$m = \rho \cdot V = 0,8 \cdot 2000 = 1600 \text{ г}; \quad n = \frac{m}{M} = \frac{1600}{32} = 50 \text{ моль}$$

2) Исходя из того, что масса 8 л воды равна 8 кг, вычисляем моляльность раствора:

$$C_{\text{м}} = \frac{50}{8} = 6,25 \text{ моль } \text{CH}_3\text{OH/кг } \text{H}_2\text{O}$$

3) По второму закону Рауля находим понижение температуры замерзания смеси по сравнению с температурой замерзания чистой воды:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{\text{м}} = 1,86 \cdot 6,25 = 11,625 \text{ град}$$

Таким образом, самая низкая температура, при которой жидкость не замерзает, составляет $-11,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ответ. $-11,6 \text{ }^\circ\text{C}$

В химической литературе для законов Рауля встречаются другие названия. Например, второй закон Рауля иногда называют следствием первого. Некоторые химики подразделяют все закономерности, установленные Раулем на три закона: тоноскопический (понижение давления пара над раствором), криоскопический (понижение температуры замерзания раствора) и эбулиоскопический (повышение температуры кипения раствора).

Глава 3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами называются вещества, которые в растворах проводят электрический ток. К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли. При растворении в воде они распадаются на ионы, движение которых обеспечивает электропроводность растворов этих веществ. Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется *электролитической диссоциацией*.

3.1. Теория электролитической диссоциации

Основные положения теории электролитической диссоциации были разработаны С. Аррениусом (1887) и сводятся к следующему.

1. Электролиты при растворении в воде диссоциируют (распадаются) на ионы – частицы с положительным (катионы) и отрицательным (анионы) зарядом. Ионы могут быть простыми (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т.д.), сложными (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и т.д.) или комплексными $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и т.д. Название «ион» в переводе с греческого означает «странствующий»: в растворе ионы беспорядочно передвигаются («странствуют») в различных направлениях.

2. Под действием электрического тока движение ионов становится направленным: катионы движутся к катоду, анионы – к аноду.

3. Диссоциация – обратимый процесс, поэтому в схемах диссоциации вместо знака равенства ставится знак обратимости. Схема диссоциации электролита, состоящего из катионов (К) и анионов (А), в кратком виде (без участия молекул воды в этом процессе) записывается так:



Примечание. Позднее было установлено, что многие электролиты (они называются сильными электролитами) диссоциируют необратимо. Особенности «поведения» сильных электролитов описаны в п. 3.4 этой главы.

Теория электролитической диссоциации согласуется с атомно-молекулярным учением, строением атомов и результатами экспериментальных исследований.

Теория Аррениуса не объясняет механизма электролитической диссоциации, так как её автор находился на позициях физической теории и не связывал распад на ионы электролитов с их взаимодействием с растворителем. Причину электролитической диссоциации объяснили российские химики И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский (1890–1891), которые опирались на химическую теорию растворов Д.И. Менделеева.

Легче всего и практически нацело (необратимо) диссоциируют вещества с ионной связью, то есть состоящие из ионов. При их растворении полярные молекулы воды, являющиеся диполями, притягиваются к поверхностным ионам вещества, ориентируясь по отношению к ним противоположно заряженными полюсами. В результате взаимодействие между ионами электролита ослабляется, происходит разрыв химических связей между ионами, и ионы переходят в раствор в гидратированном состоянии (рис. 4).

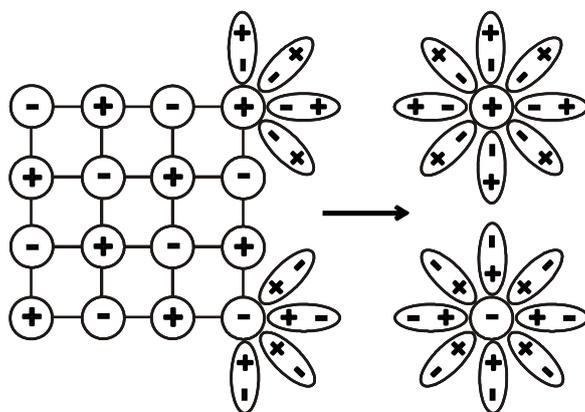


Рис. 4. Схема растворения и электролитической диссоциации ионного соединения

Ослабление химической связи между ионами определяется диэлектрической проницаемостью растворителя. Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз взаимодействие между зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме. Для воды значение диэлектрической проницаемости очень велико ($\epsilon = 81$), поэтому ослабление связи происходит настолько, что для распада на отдельные ионы достаточно энергии теплового движения молекул.

Несколько иной механизм диссоциации электролитов, молекулы которых образованы ковалентно-полярными связями. В этом случае диполи воды ориентируются вокруг каждой полярной молекулы растворимого вещества. В результате происходит дополнительная поляризация связи, полярная молекула превращается в ионную, которая легко распадается на гидратированные ионы (рис. 5).

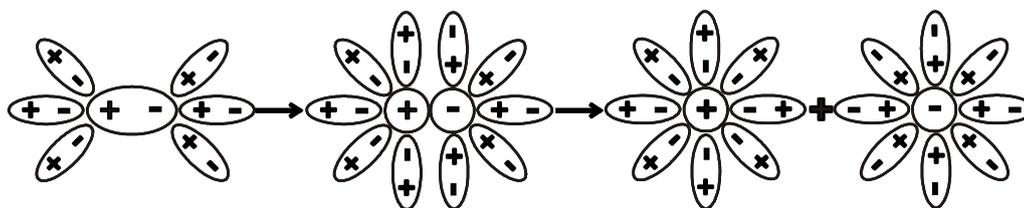


Рис. 5. Схема диссоциации полярных молекул в воде

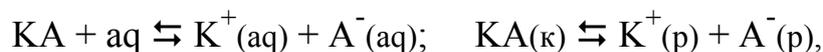
Доказано (п. 1.3), что в водных растворах электролитов существуют только гидратированные ионы, свободных ионов нет. Совокупность молекул воды, окружающих центральную частицу (ион), называется её гидратной оболочкой. Наличие гидратных оболочек у ионов затрудняет их обратное соединение – ассоциацию.

Схема электролитической диссоциации вещества в полном виде, которая отражает гидратацию ионов, записывается так:



Количество воды в гидратных оболочках ионов – неопределенное. Оно зависит от природы иона (состава, строения, размера, заряда), а также от концентрации и температуры раствора. Поэтому в схеме диссоциации содержатся неопределённые коэффициенты m и n – коэффициенты катионной и анионной гидратации. Выразить состав ионогидрата определённой химической формулой невозможно.

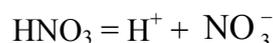
Используются и другие схемы диссоциации, которые отражают гидратацию ионов, например такие:



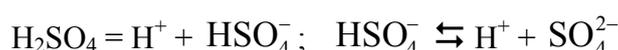
где символ aq означает воду (лат. aqua), k – кристаллическое состояние, p – состояние в растворе. Но в связи с тем, что неопределённость состава катионо- и анионгидратов для решения практических задач не имеет значения, схемы диссоциации электролитов обычно записываются без учёта гидратации, то есть в наиболее простой форме, которая приведена в начале этой главы.

Пример 24. Написать схемы диссоциации: 1) кислот HNO_3 и H_2SO_4 , 2) щелочей KOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 3) средних солей K_2SO_4 и CaCl_2 , 4) кислой соли NaHCO_3 и основной соли ZnOHCl .

Решение. 1) Азотная кислота является одноосновной кислотой и относится к сильным электролитам, поэтому она диссоциирует в одну ступень необратимо:



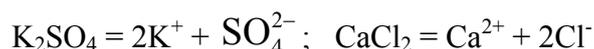
Серная кислота тоже является сильным электролитом, но, в отличие от азотной, она двухосновная, поэтому её диссоциация идёт в две ступени, причём первая ступень необратима, а вторая – обратима:



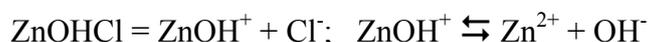
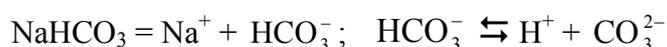
2) Аналогично диссоциируют щёлочи:



3) Нормальные соли – сильные электролиты – диссоциируют в одну ступень независимо от состава, поэтому



4) Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато – необратимо на первой ступени и обратимо на последующих:



Рассмотрим механизм взаимодействия ионов с молекулами воды в их гидратных оболочках.

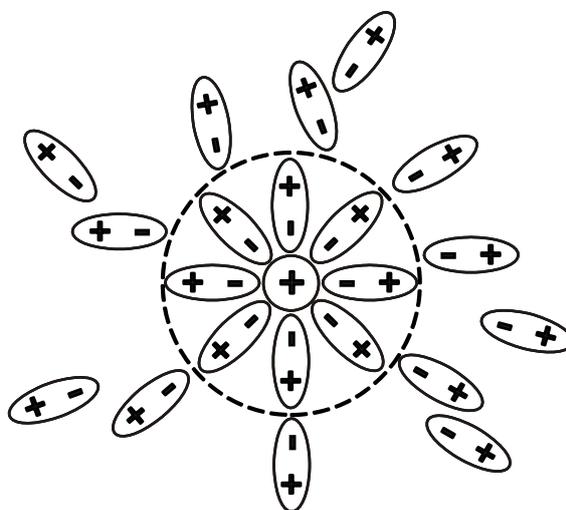
Гидраты образуются в результате как химического взаимодействия (химическая гидратация), так и физического (физическая гидратация). Химическая гидратация наблюдается только при образовании катионогидратов (многих, но не всех). Она осуществляется на близких расстояниях с образованием химической связи по донорно-акцепторному механизму: вода – донор, катион – акцептор электронных пар. Образующиеся при этом катионогидраты представляют собой аквакомплексные катионы.

Физическая гидратация осуществляется на расстояниях, значительно превышающих размеры молекул, и обусловлена водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса. К продуктам физической гидратации можно отнести гидратированные молекулы аммиака, гидратированные катионы щелочных металлов, гидратированные анионы галогенов и т.д.

Таким образом, гидратированный ион (рис. 6) представляет собой сложную частицу, в которой имеется определённое число молекул воды, связанных с ионом химической гидратацией (первичная гидратная оболочка), и неопределённое число молекул воды, участвующих в физической гидратации.

В очень разбавленных растворах электролитов всю воду можно разделить на три части: 1) вода в первичной гидратной оболочке ионов – это вода с псевдокристаллической структурой; 2) вода во вторичной гидратной оболочке ионов – деструктурированная вода; 3) вода, далёкая от ионов и не входящая в гидратные оболочки – вода с собственной структурой. В реальных растворах воды с собственной структурой практически нет, так как все молекулы воды участвуют в гидратации.

Рис. 6. Схема гидратации катиона (пунктиром показана первичная гидратная оболочка)



Гидратация – экзотермический процесс; энтальпия гидратации различных ионов установлена и приводится в справочной литературе. Большой вклад в изучение гидратации ионов сделан российским химиком К.Б. Мищенко. В таблице 3 приведены его данные по энтальпиям гидратации некоторых ионов.

Т а б л и ц а 3

Энтальпия гидратации некоторых ионов
в бесконечно разбавленных растворах

Ионы	$-\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль	Ионы	$-\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль	Ионы	$-\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль
H^+	1099	Ag^+	456	F^-	472
H_3O^+	460	Mg^{2+}	1965	Cl^-	330
Li^+	506	Ca^{2+}	1568	Br^-	301
Na^+	410	Sr^{2+}	1413	I^-	263
K^+	334	Ba^{2+}	1304	OH^-	485
Rb^+	309	Zn^{2+}	2094	NO_3^-	301
Cs^+	263	Cd^{2+}	1860	SO_4^{2-}	1016

Из табл. 3 видно, что теплота гидратации ионов весьма значительная и тем больше, чем больше заряд иона. При одинаковом заряде теплота гидратации у катионов больше, чем у анионов. У однозарядных катионов наибольшей теплотой гидратации отличается катион водорода, что объясняется его небольшим размером и сильным поляризующим действием.

Энтальпия гидратации ионов является периодическим свойством: в периодах она увеличивается, а в группах уменьшается.

3.2. Степень и константа диссоциации

Для количественной характеристики обратимого процесса электролитической диссоциации используются три показателя: степень диссоциации, константа диссоциации и изотонический коэффициент.

Степень диссоциации (α) показывает, какая доля от общего количества электролита распадается на ионы. Её выражают в долях от единицы или в процентах. Численное значение α варьируется в широких пределах от нуля (неэлектролиты) до 1 (или 100 %) в случае полной диссоциации электролита. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора.

Существует классификация электролитов по величине степени электролитической диссоциации, которую ввёл Аррениус.

Электролиты, для которых в децимолярном растворе при 25 °С степень диссоциации $\alpha > 0,03$ ($> 3\%$), называются *сильными*. К ним относятся почти все растворимые соли, все щелочи и ряд кислот: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₃, HClO₄, HMnO₄ и некоторые другие.

Электролиты, для которых в тех же условиях $\alpha < 0,03$ ($< 3\%$), называются *слабыми*. Это гидроксид аммония NH₄OH, пероксид водорода H₂O₂, кислоты H₂S, H₂CO₃, H₃BO₃, H₂SiO₃, HCN, HN₃, HClO, HBrO, HIO, CH₃COOH и некоторые растворимые соли: HgCl₂, Hg(CN)₂, Fe(SCN)₃.

Иногда в особую группу выделяют электролиты средней силы со степенью диссоциации в тех же условиях от 0,03 до 0,3 (3–30 %). Это кислоты HNO₂, H₂SO₃, HF, H₃PO₄, HCOOH, H₂C₂O₄, HClO₂.

Эта классификация является условной по следующим причинам.

1. Степень диссоциации зависит от природы растворителя. Например, соли (сильные электролиты в водных растворах) в органических растворителях бывают слабыми электролитами и даже неэлектролитами.

2. Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации (закон разбавления Оствальда). Например, степень диссоциации азотистой кислоты равна 2,3 % (1 М), 7,1 % (0,1 М), 22,6 % (0,01 М), 71,4 % (10⁻³ М) и т.д. вплоть до 100 %. Иными словами, слабые электролиты в очень разбавленных растворах становятся сильными.

3. Сильные электролиты диссоциируют необратимо, поэтому степень их электролитической диссоциации должна быть равна 100 % независимо от концентрации раствора. Но определяемое по экспериментальным данным значение α у сильных электролитов меньше 100 % (причина этого противоречия рассматривается в п. 3.4).

Более удобным показателем силы электролита является константа диссоциации, которая не зависит от концентрации раствора.

К обратимой диссоциации электролитов применим закон действующих масс для химического равновесия. Константа равновесия (K) в этом случае называется *константой диссоциации*. Она равна произведению равновесных молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации электролита, делённому на равновесную молярную концентрацию недиссоциированных молекул, например:



Величина константы диссоциации зависит от природы электролита и растворителя и от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность вещества при растворении распасться на ионы: чем больше величина K , тем легче электролит диссоциирует на ионы.

Электролиты удобно классифицировать по величине константы диссоциации. Для сильных электролитов константа диссоциации имеет значение более 10^{-1} , для электролитов средней силы – от 10^{-3} до 10^{-1} и для слабых электролитов – менее 10^{-3} .

В приложении V приведены значения константы диссоциации слабых электролитов и электролитов средней силы, из которой видно, что для кислот, диссоциирующих ступенчато, константа диссоциации последующей ступени заметно меньше константы диссоциации предыдущей. Это связано с тем, что на первой ступени отрыв H^+ -иона происходит от нейтральной молекулы, а на последующих – от отрицательно заряженных частиц.

Сильные электролиты диссоциируют полностью, поэтому константы диссоциации сильных электролитов бесконечно велики и в справочной литературе они не приводятся.

Между степенью диссоциации (α), константой диссоциации (K) и молярной концентрацией раствора (C) существует взаимосвязь, установленная В. Оствальдом (1888). Эта взаимосвязь, которая называется *законом разбавления (разведения) Оствальда*, выражается уравнением:

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

Вывод закона разбавления Оствальда можно показать на примере циановодородной кислоты HCN, схема диссоциации и выражение константы диссоциации которой приведены на предыдущей странице.

Если молярная концентрация электролита равна C , а степень диссоциации α , то $[H^+] = [CN^-] = \alpha \cdot C$, а $[HCN] = (1 - \alpha) \cdot C$ и, следовательно,

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

Поскольку для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то можно принять, что $1 - \alpha \approx 1$. Тогда:

$$K \approx \alpha^2 \cdot C \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} .$$

3.3. Изотонический коэффициент

Изотонический коэффициент (i) представляет собой отношение суммы числа ионов и недиссоциированных молекул электролита к общему числу растворенных молекул. Иными словами, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в растворе электролита вследствие протекания электролитической диссоциации.

Сравним растворы неэлектролитов и электролитов.

Для неэлектролитов $i = 1$.

Представим себе, что электролитом является слабая азотистая кислота HNO_2 . В бесконечно разбавленном растворе каждая молекула кислоты диссоциирует на два иона ($H^+ + NO_2^-$), следовательно для раствора HNO_2 предельное значение i равно двум. Для растворов H_2SO_3 и H_2S оно равно трём, для растворов H_3PO_4 и H_3AsO_4 – четырем и т.д. Но в реальных растворах диссоциирует только часть молекул электролита, поэтому действительное значение изотонического коэффициента меньше предельного и зависит от степени электролитической диссоциации.

Взаимосвязь изотонического коэффициента и степени электролитической диссоциации выражается следующим соотношением:

$$i = \alpha \cdot (n - 1) + 1, \text{ или } \alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где n – число ионов, на которое распадается одна молекула электролита, или, что то же самое, предельное значение изотонического коэффициента.

Это соотношение легко выводится. Обозначим исходное число молекул электролита N и предположим, что каждая молекула диссоциирует на n ионов. Тогда число молекул электролита, распавшихся на ионы, равно $\alpha \cdot N$, число ионов в растворе – $n \cdot \alpha \cdot N$, а число молекул, не распавшихся на ионы, равно $(1 - \alpha) \cdot N$. Общее число частиц в растворе после диссоциации составляет $(1 - \alpha) \cdot N + n \cdot \alpha \cdot N$. Изотонический коэффициент – это отношение общего числа частиц в растворе к числу исходных молекул. Следовательно, можно записать:

$$i = \frac{(1 - \alpha) \cdot N + n \cdot \alpha \cdot N}{N} = \frac{N \cdot (1 - \alpha + n\alpha)}{N} = \alpha \cdot (n - 1) + 1;$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Изотонический коэффициент, степень и константа диссоциации связаны между собой, поэтому достаточно определить одну из них, например степень электролитической диссоциации, тогда остальные можно вычислить.

Экспериментальное значение степени электролитической диссоциации определяется одним из следующих способов.

1. По измерению электропроводности раствора. При увеличении степени электролитической диссоциации электропроводность раствора увеличивается. Установлено, что значение α равно отношению электропроводности (λ) при данной эквивалентной концентрации раствора к электропроводности бесконечно разбавленного раствора (λ_{∞}):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

2. На основании изучения зависимости электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, в котором используется исследуемый раствор, от концентрации электролита в этом растворе. Этот способ рассматривается в дисциплинах «Химия» и «Общая и неорганическая химия» в разделе «Электрохимические процессы».

3. Путем спектрофотометрических исследований. Установлено, что спектры поглощения ионов значительно отличаются от спектра поглощения недиссоциированных молекул; интенсивность линий в этих спектрах пропорциональна концентрации ионов и, следовательно, степени диссоциации электролита.

Изотонический коэффициент определяется по отклонению экспериментальных значений свойств растворов электролитов от расчётных

для растворов неэлектролитов. Его численное значение можно вычислить по одному из следующих отношений:

$$i = \frac{P_{\text{осм.эксп}}}{P_{\text{осм}}} = \frac{\Delta P_{\text{эксп}}}{\Delta P} = \frac{\Delta T_{\text{кип.эксп}}}{\Delta T_{\text{кип}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам.эксп}}}{\Delta T_{\text{зам}}},$$

где $P_{\text{осм}}$, ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$ – осмотическое давление раствора, понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения раствора и понижение температуры его замерзания – характеристики, вычисляемые по законам Вант-Гоффа и Рауля, а $P_{\text{осм.эксп}}$, $\Delta P_{\text{эксп}}$, $\Delta T_{\text{кип.эксп}}$ и $\Delta T_{\text{зам.эксп}}$ – те же характеристики, установленные экспериментально.

Пример 25. Определить показатели электролитической диссоциации уксусной кислоты в растворе, содержащем 0,571 г CH_3COOH в 100 г воды, если этот раствор замерзает при температуре $-0,181^\circ\text{C}$.

Решение. 1) Молярная масса уксусной кислоты равна 60,02 г/моль. Вычисляем моляльность раствора:

$$C_m = \frac{0,571 \cdot 1000}{100 \cdot 60,02} = 0,095 \text{ моль/кг } \text{H}_2\text{O}$$

2) По второму закону Рауля вычисляем понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_m = 1,86 \cdot 0,095 = 0,1767 \text{ град}$$

3) Вычисляем изотонический коэффициент:

$$i = \frac{0,181}{0,1767} = 1,0243$$

4) Исходя из того, что каждая молекула кислоты диссоциирует на два иона ($\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$), вычисляем степень электролитической диссоциации:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,0243-1}{2-1} = 0,0243 = 2,43 \%$$

5) Ввиду того что раствор очень разбавлен, молярную концентрацию принимаем равной моляльности и находим константу диссоциации:

$$K = \alpha^2 \cdot C = (0,0243)^2 \cdot 0,095 = 5,6 \cdot 10^{-5}$$

Ответ. $K = 5,6 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 2,43 \%$; $i = 1,0243$.

3.4. Растворы сильных электролитов

Сильные электролиты диссоциируют на ионы необратимо и полностью. Но степень их электролитической диссоциации, определяемая экспериментально, не равна единице, а изотонический коэффициент не

достигает предельного значения. Это противоречие объясняет теория сильных электролитов, разработанная П. Дебаем и Э Хюккелем (1923).

В растворах сильных электролитов ионов значительно больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. Расстояния между ионами невелики (например, в насыщенном растворе хлорида натрия среднее расстояние между ионами всего лишь в два раза больше, чем в кристаллах NaCl), поэтому сильно электролитическое взаимодействие между ионами. Каждый гидратированный ион окружают противоположно заряженные гидратированные ионы, образующие *ионную атмосферу* (рис. 7).

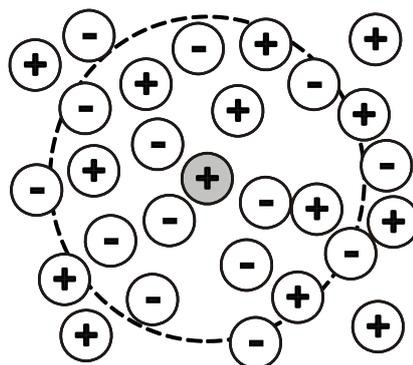


Рис. 7. Схема образования ионной атмосферы вокруг катиона в растворе сильного электролита

Ионная атмосфера снижает подвижность ионов. Из-за этого уменьшается электропроводность раствора: по измерениям электропроводности получаются заниженные значения степени электролитической диссоциации – меньше 100 %. Например, в растворах соляной кислоты экспериментальные значения степени электролитической диссоциации HCl таковы:

молярная концентрация раствора:	0,001	0,01	0,1	1
степень диссоциации (%)	99	97	92	79

Из этих данных следует, что тормозящее влияние ионной атмосферы увеличивается с повышением концентрации раствора.

Степень электролитической диссоциации сильного электролита, определяемая опытным путём, называется *кажущейся* (или *эффективной*). Она обозначается $\alpha_{\text{каж}}$ (или $\alpha_{\text{эфф}}$).

Пример 26. При растворении 3,48 г нитрата кальция в 200 г воды получен раствор, замерзающий при температуре $-0,491$ °C. Определить кажущуюся степень электролитической диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. 1) Молярная масса нитрата кальция равна 174 г/моль. Определяем моляльность раствора:

$$C_m = \frac{3,48 \cdot 1000}{200 \cdot 174} = 0,1 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$$

2) Находим по второму закону Рауля теоретическое понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) C_{\text{м}} = 1,86 \cdot 0,1 = 0,186 \text{ град}$$

3) Вычисляем изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам, экс}}}{\Delta T_{\text{зам}}} = \frac{0,491}{0,186} = 2,64$$

4) Определяем кажущуюся степень диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,64 - 1}{3 - 1} = \frac{1,64}{2} = 0,82 \text{ или } 82 \%$$

Ответ. $\alpha_{\text{каж}} = 82 \%$

В растворах сильных электролитов значения изотонических коэффициентов не равны предельным значениям (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

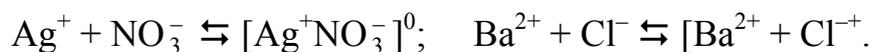
Изотонический коэффициент водных растворов
некоторых сильных электролитов

Электролит	Предельное значение изотонического коэффициента	$C_{\text{м}}$	Экспериментальное значение изотонического коэффициента
KCl	2	0,14	1,93
MgSO ₄	2	0,38	1,20
Ca(NO ₃) ₂	3	0,18	2,47

Уменьшение изотонического коэффициента по сравнению с его предельным значением в растворах сильных электролитов объясняется электростатическим взаимодействием между ионами. Это взаимодействие зависит от заряда ионов, концентрации электролита, прочности гидратных оболочек ионов и других факторов. При определённых условиях (небольшие размеры и большой заряд ионов, повышение концентрации раствора и т. д.) это взаимодействие приводит к появлению в растворе практически новых частиц – *ионных пар* (ассоциатов), которые обладают достаточной устойчивостью, чтобы не разрушаться в течение длительного промежутка времени при соударении с другими ионами и молекулами растворителя.

Ионная пара – это не то же самое, что недиссоциированная молекула. Если в молекуле частицы связаны обменным взаимодействием, то ионная пара существует за счёт чисто электростатического взаимодейст-

вия. Ионная пара может быть нейтральной или заряженной. Например, в растворе нитрата серебра обнаружены нейтральные ионные пары, а в растворе хлорида бария – положительно заряженные. Их образование записывается схемами:



Экспериментально установлено существование не только этих, но и других ионных пар (ассоциатов): AgCl_2^- ; LiCl_2^- ; AlSO_4^+ и т. д. Особенно заметно образование ионных пар в неводных растворах с низкой диэлектрической проницаемостью; в таких растворах образуются и более крупные ассоциаты, состоящие из трёх и большего числа ионов, например $[\text{Ag}^+\text{NO}_3^-\text{Ag}^+]^+$, $[\text{NO}_3^-\text{Ag}^+\text{NO}_3^-]^-$ и т.п. Конечно, эти схемы и формулы не отражают полного состава и строения ионных пар и ассоциатов, поскольку при их образовании гидратные (сольватные) оболочки ионов полностью или частично сохраняются.

3.5. Активность и коэффициент активности

Образование гидратных оболочек, ионных атмосфер, ионных пар и ассоциатов в растворах сильных электролитов приводит как бы к уменьшению концентрации ионов. Растворённый электролит «проявляет себя» в химических реакциях так, как будто его «действующая» концентрация меньше, чем она есть на самом деле. Следовательно, концентрация перестаёт быть величиной, однозначно характеризующей раствор, и по предложению Г. Льюиса (1907) вместо неё используется активность.

Активность (a) – это кажущаяся (эффективная) концентрация сильного электролита, соответственно которой он действует в химических реакциях и с помощью которой свойства реального раствора электролита можно рассчитывать по закономерностям, установленным для идеального раствора.

Активность иона a равна его концентрации C , умноженной на коэффициент активности f :

$$a = f \cdot C .$$

Коэффициент активности зависит от природы иона и концентрации раствора. В очень разбавленных растворах средние расстояния между ионами так велики, что действие электростатических сил почти не проявляется и коэффициенты активности ионов в разбавленных растворах приближаются к единице. Но в концентрированных растворах они меньше единицы, что указывает на взаимодействие ионов, приводящее к их взаимному связыванию. Поэтому во все уравнения, которые выража-

ют закон действующих масс для скорости реакций и для химического равновесия (константа равновесия, диссоциации, гидролиза), в уравнение Нернста и в уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов, вместо концентрации надо подставлять меньшую по значению активность (a).

Коэффициент активности характеризует отличие свойств не только растворов сильных электролитов, но и вообще всех реальных растворов от идеального раствора, то есть понятие активности применимо не только к растворам электролитов, но и к любым другим растворам.

Коэффициент активности иона – справочная величина. Для наиболее распространённых ионов коэффициенты активности приведены в приложении VI, из которого видно, что ионы подразделяются на несколько групп, в рамках которых коэффициент активности не зависит от природы иона.

Коэффициенты активности ионов зависят от *ионной силы* раствора (J), то есть от интенсивности электростатического поля, которая определяется расчётным путём по уравнению:

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

где C_1, C_2 и т.д. – молярная концентрация каждого иона; Z_1, Z_2 и т.д. – заряд иона в абсолютном выражении без учёта его знака.

Вычислив ионную силу раствора, по приложению IV находят коэффициент активности иона. Зная коэффициент активности, вычисляют активность иона и активность раствора в целом, которая равна произведению активности всех ионов, имеющих в растворе.

Пример 27. В 250 г воды растворено 0,375 г сульфата магния. Определить коэффициенты активности ионов и активность раствора.

Решение. 1) Молярная масса $MgSO_4$ равна 120 г/моль. Если в 250 г воды содержится 0,375 г сульфата магния, то в 1 кг воды – 1,5 г. Вычисляем моляльность раствора:

$$C_m = \frac{1,5}{120} = 0,0125 \text{ моль/кг } H_2O$$

2) Поскольку раствор очень разбавленный, то его плотность можно принять равной плотности воды, а молярную концентрацию равной моляльности:

$$C = C_m = 0,0125 \text{ моль/л.}$$

Из одной формульной единицы электролита образуется по одному иону, следовательно молярная концентрация каждого иона также равна 0,0125 М. Вычисляем ионную силу раствора:

$$J = \frac{1}{2}(0,0125 \cdot 2^2 + 0,0125 \cdot 2^2) = 0,05$$

и по приложению V находим коэффициенты активности ионов:

$$f(\text{Mg}^{2+}) = 0,595; \quad f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,545$$

3) Вычисляем активность ионов:

$$a(\text{Mg}^{2+}) = 0,595 \cdot 0,0125 = 0,00744 \text{ моль/л}$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,545 \cdot 0,0125 = 0,00681 \text{ моль/л}$$

4) Вычисляем активность сульфата магния в данном растворе:

$$a(\text{MgSO}_4) = 0,00744 \cdot 0,00681 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

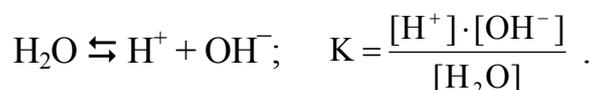
Ответ. $f(\text{Mg}^{2+}) = 0,595; \quad f(\text{SO}_4) = 0,545; \quad a(\text{MgSO}_4) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

Как указывалось выше, закон действующих масс для химического равновесия справедлив для сильных электролитов, если в его математическом выражении и в расчётах вместо концентраций ионов и молекул записывается и используется их активность, например:

$$K(\text{HCl}) = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{HCl})}; \quad K(\text{HNO}_3) = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{NO}_3^-)}{a(\text{HNO}_3)} .$$

3.6. Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом. Она диссоциирует по схеме:



При 25 °С константа диссоциации воды составляет $1,821 \cdot 10^{-16}$, то есть очень мала. По расчётам при этой температуре диссоциирует лишь одна из 550 млрд. молекул воды. Поэтому концентрацию воды считают постоянной и объединяют её с константой диссоциации воды в одну постоянную, обозначая её K_w или $K(\text{H}_2\text{O})$:

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

Величина K_w называется *ионным произведением воды*.

При 25 °С масса одного литра воды равна 997,07 г, а молярная масса воды равна 18,0153 г/моль (точное значение), следовательно, концентрация воды $[\text{H}_2\text{O}]$ равна $997,07:18,0153 = 55,35$ моль/л. Вычисляем ионное произведение воды при 25 °С:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O}) = 1,821 \cdot 10^{-16} \cdot 55,35 = 1 \cdot 10^{-14} .$$

Постоянство ионного произведения воды означает, что как бы не менялись в водном растворе молярные концентрации ионов H^+ и OH^- , их произведение при каждой данной температуре остаётся неизменным.

В совершенно чистой воде концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы и равны (при 25 °С) по 10^{-7} моль/л. Предположим, что к воде добавлена соляная кислота и её концентрация в растворе стала равна 0,001 моль/л. При этом, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие диссоциации воды нарушится и пойдёт обратный процесс образования молекул H_2O из ионов. При этом гидроксид-ионы OH^- не исчезают из раствора совсем, но их концентрация с 10^{-7} моль/л уменьшается до величины, которую можно вычислить из выражения для ионного произведения воды:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль / л}$$

Если же к воде добавить щелочь и её концентрация составит, например, 0,02 моль/л, то концентрация H^+ -ионов снизится с 10^{-7} до $5 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Диссоциация воды является экзотермическим процессом:



поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, при повышении температуры диссоциация воды и ионное произведение воды увеличиваются: при 0 °С ионное произведение равно $1,1 \cdot 10^{-15}$, при 18 °С – $5,7 \cdot 10^{-15}$, при 25 °С – $1 \cdot 10^{-14}$, при 50 °С – $5,5 \cdot 10^{-14}$, при 100 °С – $5,9 \cdot 10^{-13}$.

3.7. Водородный и гидроксильный показатели

Концентрацию ионов H^+ в растворах принято выражать водородным показателем. *Водородный показатель* – это безразмерное число, которое характеризует концентрацию катионов водорода в растворах. Водородный показатель (*puissance de concentration d'ion hidrogene*) обозначается рН (читается «пэ-аш»).

Водородный показатель связан с молярной концентрацией катионов водорода соотношением

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad \text{или иначе} \quad \text{pH} = -\lg C(\text{H}^+).$$

Пользоваться водородным показателем вместо концентрации катионов водорода очень удобно, так как он равен небольшому безразмерному числу в интервале от 0 до 14.

Величина рН характеризует среду раствора, которая может быть кислой, щелочной или нейтральной.

Если $\text{pH} < 7$, то концентрация катионов водорода в растворе более чем 10^{-7} моль/л, то есть больше, чем в чистой воде; такой раствор имеет *кислую* (правильнее: кислотную) среду (или, как иногда говорят, кислую реакцию среды). Если $\text{pH} > 7$, то концентрация катионов водорода в растворе менее чем 10^{-7} моль/л, то есть меньше, чем в чистой воде; такой раствор имеет *щелочную* среду (или щелочную реакцию среды). При $\text{pH} = 7$ среда (или реакция среды) *нейтральная*.

Кроме водородного показателя, используется гидроксильный показатель pOH (правильнее следовало бы называть его гидроксидным показателем), который связан с концентрацией OH^- -ионов в растворе соотношением:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \quad \text{или иначе} \quad \text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-).$$

Сумма водородного и гидроксильного показателей равна отрицательной величине десятичного логарифма ионного произведения воды, то есть числу 14:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Расчёты по всем данным уравнениям можно проводить для разбавленных растворов. Для растворов с повышенной концентрацией при расчётах pH и pOH следует использовать значения активности ионов H^+ и OH^- :

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

Характеризуя среду раствора с помощью pH , его величину указывают с точностью до одного-двух знаков после запятой, так как бóльшая точность в большинстве случаев не нужна.

Водородный показатель свежеприготовленной дистиллированной воды равен 7,00, но при стоянии она насыщается диоксидом углерода (углекислым газом) из воздуха, и в результате реакции



значение pH постепенно снижается до 5,5.

Водородный показатель морской воды около 8,0. Сок большинства фруктов и ягод имеет кислотную среду с $\text{pH} = 2,6\text{--}4,4$. Физиологические жидкости организма имеют различное значение pH : плазма крови – 7,36, слёзы – 7,7, пот – 7,4, слюна – 6,51, моча – 5,8, желудочный сок – 1,65.

Пример 28. Вычислить водородный показатель растворов соляной кислоты ($C_M = 0,005 \text{ M}$) и гидроксида калия ($C_M = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Решение. Оба данных раствора – это растворы сильных электролитов, которые диссоциируют необратимо:



Поскольку из одной молекулы HCl и из одной формульной единицы KOH образуется по одному иону H⁺ или OH⁻, то их концентрации в растворах равны концентрациям самих исходных веществ.

1) Вычисляем рН раствора соляной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,005 = 2,30$$

2) Вычисляем рОН раствора гидроксида калия:

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

3) Вычисляем рН раствора гидроксида калия:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14,00 - 2,38 = 11,62$$

Ответ. 2,30; 11,62

Пример 29. Вычислить концентрацию OH⁻-ионов в растворе, водородный показатель рН которого равен 3,28.

Решение. 1) Сначала вычисляем концентрацию катионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad \lg[\text{H}^+] = -3,28; \quad [\text{H}^+] = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

2) Зная концентрацию катионов водорода, можно вычислить концентрацию OH⁻-ионов:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,25 \cdot 10^{-4}} = 0,19 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Ответ. $1,9 \cdot 10^{-11}$ моль/л

Пример 30. Вычислить рН раствора циановодородной кислоты (константа её диссоциации $K = 6,2 \cdot 10^{-10}$) с молярной концентрацией 0,17 М.

Решение. Циановодородная кислота, как слабый электролит, диссоциирует обратимо:



поэтому задачу решаем в такой последовательности: сначала вычисляем степень диссоциации, затем концентрацию H⁺-ионов в растворе и после этого рН.

1) Степень электролитической диссоциации вычисляем по закону разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{0,17}} = \sqrt{36,47 \cdot 10^{-10}} = 6,0 \cdot 10^{-5}$$

2) Определяем концентрацию катионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C(\text{HCN}) = 6,0 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17 = 1,0 \cdot 10^{-5}$$

3) Вычисляем водородный показатель:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,0 \cdot 10^{-5} = 5$$

Ответ. рН = 5

Для экспериментального определения рН используются индикаторы, концентрационные (гальванические) элементы, специальные приборы – рН-метры и метод титрования растворов.

В качестве индикаторов используются органические вещества, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода.

В таблице 5 приведены характеристики наиболее распространённых индикаторов.

Т а б л и ц а 5

Характеристики важнейших индикаторов

Индикатор	рН перехода окраски	Окраска	
		в кислотной среде	в щелочной среде
Лакмус	5–8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3–10	Бесцветная	Красная
Метиловый красный	4,2–6,3	Красная	Жёлтая
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	Красная	Жёлтая
Метиловый фиолетовый	0–3	Жёлто-зелёная	Фиолетово-голубая
Тимоловый синий	8–9	Жёлтая	Синяя
Тимолфталеин	9,3–10,8	Бесцветная	Синяя
Индигокармин	12–14	Голубая	Жёлтая

В последнее время всё чаще используется универсальный индикатор – смесь нескольких индикаторов, которой пропитана специальная бумага. Цвет универсального индикатора последовательно изменяется от красного в кислотной среде ($\text{pH} \leq 4$) через жёлтый ($\text{pH} = 6$), зелёный ($\text{pH} = 7$) и синий ($\text{pH} = 8$) до фиолетового в щелочной ($\text{pH} = 9$).

При определении рН с помощью концентрационного элемента в исследуемый раствор опускается один электрод, а другой электрод является стандартным водородным электродом. Электродвижущая сила (E) такого элемента связана с концентрацией H^+ -ионов в исследуемом растворе и с рН этого раствора уравнением Нернста:

$$E = -0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] = 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Пример 31. Электродвижущая сила концентрационного элемента, собранного для определения водородного показателя раствора равна 0,145 В. Чему равен водородный показатель этого раствора?

Решение.

$$\text{pH} = \frac{\text{ЭДС}}{0,059} = \frac{0,145}{0,059} = 2,5.$$

Ответ. 2,5

Прибор, называемый рН-метром, также представляет собой гальванический элемент. Его рабочий электрод изготовлен из специального стекла; потенциал которого и электродвижущая сила элемента линейно зависят от рН раствора.

Наиболее точно концентрация катионов водорода (кислот) и гидроксид-ионов (щелочей) определяется методом титрования.

Титрованием в химии называется такое исследование, когда один раствор (рабочий раствор) небольшими порциями, обычно по каплям, добавляется к другому (титруемому). Концентрация рабочего раствора точно известна. При смешивании растворов протекает реакция, момент окончания которой (*точка эквивалентности*) фиксируется индикатором. Зная объём рабочего раствора и его концентрацию, можно точно определить концентрацию вещества в титруемом растворе.

Титрование бывает основно-кислотным, окислительно-восстановительным, осадительным, комплексообразовательным. Для определения концентрации кислот и щёлочей используется основно-кислотное титрование, в котором кислоту титруют щёлочью (или щёлочь кислотой), а точку эквивалентности определяют с помощью одного из индикаторов, приведённых в таблице 5. Результаты титрования соответствуют закону эквивалентов для реакций в растворах:

$$V_{\text{к}} \cdot C_{\text{эк.к}} = V_{\text{щ}} \cdot C_{\text{эк.щ}},$$

где $V_{\text{к}}$ и $V_{\text{щ}}$ – объёмы кислоты и щёлочи, $C_{\text{эк.к}}$ и $C_{\text{эк.щ}}$ – их эквивалентные концентрации в титруемом и рабочих растворах.

По этому соотношению вычисляют эквивалентную концентрацию кислоты (щёлочи) в растворе, а по ней – водородный показатель и другие виды концентрации исследуемого раствора (молярную, титр, и т.д.).

Пример 32. Для определения концентрации и рН раствора соляной кислоты провели три раза титрование 50 мл этой кислоты децинормальным раствором КОН. Расход щёлочи в каждом из трёх опытов составил 12,6 мл, 12,4 мл и 12,5 мл. Вычислить концентрацию и рН раствора.

Решение. 1) Находим средний объём раствора щёлочи, израсходованный на титрование:

$$V_{\text{щ}} = \frac{1}{3}(12,6 + 12,4 + 12,5) = 12,5 \text{ мл}$$

2) По закону эквивалентов для реакций в растворах вычисляем эквивалентную концентрацию раствора соляной кислоты, которая равна молярной:

$$C_{\text{эк.к}} = \frac{V_{\text{щ}} \cdot C_{\text{эк.щ}}}{V_{\text{к}}} = \frac{12,5 \cdot 0,1}{50} = 0,025 \text{ н.}; \quad C_{\text{М}} = 0,025 \text{ М}$$

3) В растворе соляной кислоты концентрация H^+ -ионов равна концентрации самой кислоты вследствие её полной диссоциации. Вычисляем рН раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,025 = 1,6$$

Ответ. $C_{\text{М}} = 0,025 \text{ М}; \text{pH} = 1,6$

3.8. Буферные растворы

Буферными называются водные растворы смесей слабой кислоты с её солью или слабого основания с его солью, которые поддерживают значение водородного показателя постоянным при изменении (в определённых пределах) концентрации и состава раствора.

В химической практике, в особенности в аналитической химии, используются следующие буферные растворы:

1M CH₃COOH + 1M CH₃COONa – ацетатный буфер, pH ≈ 4,74;

1M NH₄OH + 1M NH₄Cl – аммонийный буфер, pH ≈ 9,20;

1M NaH₂PO₄ + 1M Na₂HPO₄ – фосфатный буфер, pH ≈ 6,60;

1M HCOOH + 1M HCOONH₄ – формиатный буфер, pH ≈ 3,80;

0,05M NaHCO₃ + 0,05M Na₂CO₃ – карбонатный буфер, pH ≈ 9,93.

Самыми распространёнными из них являются ацетатный буфер (кислотная среда) и аммонийный буфер (щелочная среда). Рассмотрим механизм действия этих буферных растворов.

3.8.1. Ацетатный буфер

Слабая уксусная кислота в составе ацетатного буфера диссоциирует обратимо по схеме:



При этом её константа кислотной диссоциации (K_к) соответствует выражению:

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

а концентрация H⁺-ионов равна:

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

При введении в раствор ацетата натрия (сильного электролита) он практически полностью диссоциирует по схеме:



и в результате резкого увеличения концентрации CH₃COO⁻-ионов диссоциация уксусной кислоты, в соответствии с принципом Ле Шателье, подавляется. Уксусная кислота в буферном растворе практически вся не диссоциирована, поэтому её равновесная молярная концентрация в вы-

ражении для K_K и $[H^+]$ равна исходной концентрации кислоты $C_{\text{кисл}}$, а равновесная молярная концентрация CH_3COO^- -ионов равна исходной концентрации соли $C_{\text{соли}}$, то есть:

$$[CH_3COOH] = C_{\text{кисл}}; \quad [CH_3COO^-] = C_{\text{соли}}$$

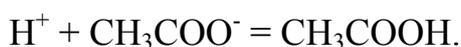
Тогда выражение для концентрации H^+ -ионов можно записать так:

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

из которого видно, что концентрация H^+ -ионов в буферном растворе, а следовательно, и водородный показатель раствора определяется не абсолютными значениями концентраций кислоты и соли в растворе, а отношением их концентраций. При разбавлении буферных растворов водой отношение концентраций кислоты и соли остаётся таким же, каким оно было в исходном растворе, поэтому концентрация H^+ -ионов и рН раствора почти не меняется.

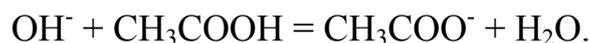
Но концентрация H^+ -ионов в буферном растворе и рН раствора почти не изменяется и при добавлении некоторого количества сильной кислоты или щелочи.

Если в буферный раствор добавлена сильная кислота, то введённые H^+ -ионы связываются с ацетат-ионами в недиссоциирующие молекулы слабой уксусной кислоты:



Соотношение концентраций кислоты и её соли при этом изменяется, но до определённого предела это влияет на значение рН незначительно. Например, если в буферном растворе содержится 1 моль CH_3COOH и 1 моль CH_3COONa , то прибавление 0,1 моль HCl изменяет его рН от 4,74 до 4,67.

Если в буферный раствор добавлена щелочь, то введённые OH^- -ионы, которые могли бы повлиять на значение рН, связываются кислотой с образованием воды и ацетат-ионов по реакции



Опытные данные показывают, что прибавление 0,1 моль $NaOH$ к ацетатному буферу повышает рН раствора незначительно: с 4,74 до 4,84.

Пример 33. Вычислить рН ацетатного буфера при концентрациях CH_3COOH и CH_3COONa , равных 1 моль/л, и при разбавлении раствора в 10 и в 100 раз; по результатам вычислений сделать вывод.

Решение. 1) При концентрациях кислоты и соли, равных 1 М, концентрация H^+ -ионов и рН раствора равны:

$$[\text{H}^+] = K_K \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,8 = 5 - 0,26 = 4,74$$

2) При разбавлении раствора водой в 10 раз концентрации кислоты и соли становятся равными 0,1 М. Вычисляем $[\text{H}^+]$ и pH:

$$[\text{H}^+] = K_K \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 4,74$$

3) При разбавлении раствора в 100 раз концентрации кислоты и соли становятся равными 0,01 М. В этом случае:

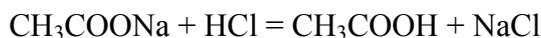
$$[\text{H}^+] = K_K \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,01}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 4,74$$

Вывод. При разбавлении буферного раствора его водородный показатель не изменяется.

Пример 34. К 100 мл 1 М ацетатного буферного раствора прибавили 100 мл децимолярной соляной кислоты. Вычислить водородный показатель нового раствора и сделать вывод.

Решение. 1) В исходном растворе, объём которого равен 100 мл, количества CH_3COOH и CH_3COONa одинаковые и равны 0,1 моль каждого. Количество HCl в 100 мл децимолярного раствора, прибавленного к буферу, составляет 0,01 моль.

2) В результате протекания реакции



образуется эквивалентное соляной кислоте количество уксусной кислоты и расходуется эквивалентное количество соли ацетата натрия. Следовательно, в новом растворе количество CH_3COOH равно:

$$0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ моль,}$$

а количество CH_3COONa равно 0,09 моль (0,1 моль – 0,01 моль).

3) Учитывая, что объём буферного раствора после прибавления соляной кислоты стал равным 200 мл (или 0,2 л), вычисляем концентрацию кислоты и соли в новом растворе:

$$C_{\text{кисл.}} = \frac{0,11}{0,2} = 0,55 \text{ М;} \quad C_{\text{соли}} = \frac{0,09}{0,2} = 0,45 \text{ М}$$

4) Вычисляем концентрацию H^+ -ионов в новом растворе и его водородный показатель:

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,55}{0,45} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\lg 2,2 \cdot 10^{-5} = 4,66$$

Вывод. При добавлении соляной кислоты объём буферного раствора увеличивается в 2 раза, но pH раствора изменяется незначительно.

3.8.2. Аммиачный буфер

В аммиачном буферном растворе слабое основание – гидроксид аммония диссоциирует обратимо по схеме:



Примечание. Установлено, что в растворе аммиака гидроксид аммония NH_4OH не существует, а на ионы NH_4^+ и OH^- диссоциирует гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующийся за счёт водородной связи между этими молекулами.

При этом его константа основной диссоциации (K_o) определяется выражением

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

а равновесная концентрация OH^- -ионов равна:

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

При введении в раствор хлорида аммония он, как сильный электролит, полностью диссоциирует по схеме:



что приводит к подавлению диссоциации гидроксида аммония (точнее, гидрата аммиака).

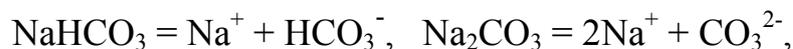
Таким образом, равновесная концентрация недиссоциированного NH_4OH в буферном растворе равна его исходной молярной концентрации ($C_{\text{осн.}}$), а равновесная концентрация ионов NH_4^+ – исходной концентрации хлорида аммония ($C_{\text{соли}}$). Тогда выражение для концентрации OH^- -ионов можно записать в следующем виде:

$$[\text{OH}^-] = K_o \cdot \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}},$$

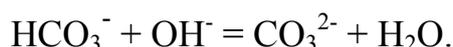
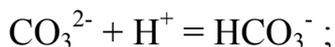
из которого следует, что концентрация OH^- -ионов в буферном растворе, а следовательно, и pH раствора определяется не абсолютными значениями концентраций аммиака и хлорида аммония, а их отношением. Поэтому, как и в случае ацетатного буфера, при разбавлении раствора водой отношение концентраций аммиака и соли не изменяется и водородный показатель раствора, равный 9,20, также не изменяется.

3.8.3. Карбонатный и фосфатный буферы

Соли карбонатного буферного раствора NaHCO_3 и Na_2CO_3 диссоциируют по схеме:



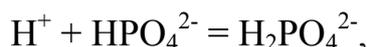
поэтому кислотой в растворе являются HCO_3^- -ионы, а солью CO_3^{2-} -ионы. При прибавлении к такому раствору кислот или щелочей происходит связывание H^+ - или OH^- -ионов в результате протекания реакций:



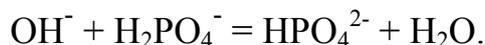
Соли фосфатного буферного раствора NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 диссоциируют по схемам:



При прибавлении к такому раствору сильной кислоты катионы водорода связываются гидрофосфат-ионами:



а при прибавлении щёлочи анионы OH^- связываются дигидрофосфат-ионами:



3.8.4. Буферная ёмкость

Способность буферного раствора поддерживать значение pH постоянным (точнее, близким к постоянному) не беспредельна: если к буферному раствору добавить значительное количество сильной кислоты или щёлочи, то произойдёт заметное изменение его водородного показателя. Предельное количество кислоты или щёлочи (в моль/л), при добавлении которого к буферному раствору его pH изменяется на единицу, называется *буферной ёмкостью* этого раствора.

Определим буферную ёмкость ацетатного раствора по отношению к сильной кислоте, например к соляной.

Напомним, что концентрации уксусной кислоты и ацетата натрия в этом растворе – по 1 моль/л. Водородный показатель этого раствора равен 4,74, а при уменьшении на единицу он станет равным 3,74. Этому значению pH соответствует концентрация H^+ -ионов $1,8 \cdot 10^{-4}$, которая в 10 раз больше, чем в исходном растворе ($1,8 \cdot 10^{-5}$). Десятикратное увеличение концентрации H^+ -ионов произойдёт в том случае, если отношение концентраций уксусной кислоты и ацетата натрия после добавления соляной кислоты станет в 10 раз больше, чем в исходном растворе.

Неизвестное количество соляной кислоты (моль/л), которое можно прибавить к 1 л исходного буферного раствора, обозначим X. Тогда в результате реакции HCl с CH₃COONa концентрация уксусной кислоты в растворе на эту величину повысится, а концентрация соли понизится. Новые концентрации кислоты и соли будут равны:

$$C_{\text{кисл}} = 1 + X; \quad C_{\text{соли}} = 1 - X,$$

а их отношение $\frac{1+X}{1-X} = 10$, откуда $X = 0,82$ моль/л HCl.

Также несложно вычислить буферную ёмкость ацетатного раствора по отношению к щёлочи; она равна 0,82 моль/л NaOH.

Для аммонийных буферных растворов с различной исходной концентрацией NH₄OH и NH₄Cl (0,1 М и 1 М) установлено, что значения их водородных показателей при прибавлении щёлочи и кислоты изменяются так, как показано в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Водородный показатель аммонийных буферных растворов при добавлении к ним щёлочи и сильной кислоты

Добавлено NaOH, моль/л	рН буферного раствора		Добавлено HCl, моль/л	рН буферного раствора	
	0,1 М	1 М		0,1 М	1 М
0,00	9,20	9,20	0,00	9,20	9,20
0,01	9,33	9,25	0,01	9,16	9,24
0,10	11,12	9,33	0,10	5,12	9,16
1,00	13,65	9,72	1,00	0,35	4,62

Таким образом, расчёты и экспериментальные исследования буферной ёмкости буферных растворов приводят к следующим выводам:

1. Буферные растворы обладают определённой буферной ёмкостью и сохраняют близкие значения рН только до прибавления определённого количества кислоты или щёлочи.

2. Буферная ёмкость тем больше, чем выше концентрация компонентов буферного раствора.

Буферные растворы широко используются в аналитической химии: процессы осаждения, разделения, экстракции и другие возможны лишь в определённых пределах рН растворов, что можно создать, используя различные буферные растворы. Буферные растворы играют огромную роль в процессах, протекающих в живом организме, они поддерживают постоянство рН крови, лимфы и т.д.

Глава 4.

ИОННАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Представление о кислотах как о своеобразном типе химических соединений возникло ещё во времена алхимии: термин «кислота» происходит от лат. «acidum» (кислый вкус) или «acetum» (уксус). Так же давно было установлено существование соединений, обладающих противоположными свойствами; их получали из коры растений (арабск. «alcali») и называли щёлочами.

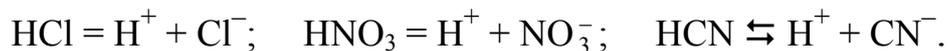
Автором первой теории кислот был А. Лавуазье, согласно которой кислота – это кислородсодержащее соединение, и общие свойства кислот объясняются присутствием в них кислорода. Теория Лавуазье была признана неверной после изучения соляной (HCl) и других кислот (HI, HCN), которые не содержат кислорода.

В результате многочисленных исследований, проведенных Г. Дэви, Ж. Гей-Люсаком, Ю. Либихом и др., химики пришли к выводу, который чётко сформулировал Либих, что кислотой следует считать соединение, содержащее водород, который может быть замещён на металл.

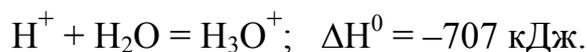
Представления о кислотах и основаниях изменились с появлением теории электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887). Сформулированные в ней понятия кислоты и основания используются до настоящего времени в виде ионной теории кислот и оснований.

4.1. Кислоты

Характерные свойства кислот, которые проявляются в водных растворах (кислый вкус, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с основаниями с образованием соли и воды и т.д.), в ионной теории объясняются присутствием в растворах *катионов водорода*. Если их нет, то и кислотные свойства не проявляются. Например, сухой хлороводород на лакмус и на металлы не действует. Поэтому в ионной теории **кислоты** определяются как **электролиты, диссоциирующие с образованием катионов водорода и анионов кислотных остатков**, например:



Катион водорода – элементарная частица протон, радиус которой в 10^5 раз меньше атомов водорода. Из-за ничтожного размера и положительного заряда протон энергично взаимодействует с водой: внедряется в электронную оболочку молекул H_2O с образованием катионов гидроксония:



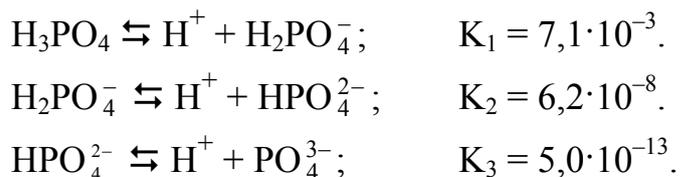
Катион гидроксония также взаимодействует с водой с образованием гидратированных катионов гидроксония:



В образующихся гидратах возможно дальнейшее взаимодействие катионов H_3O^+ с водой с образованием более сложных катионов H_5O_2^+ . Но обычно схемы диссоциации кислот записываются с образованием простых катионов H^+ , хотя имеются в виду гидратированные катионы гидроксония.

В зависимости от числа образующихся при диссоциации катионов водорода различают кислоты одноосновные (HF , HCl , HBr , HI , HCN , HNO_3 , HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 и др.), двухосновные (H_2S , H_2SO_4 , H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.) и многоосновные (H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_5IO_6 и др.).

Двухосновные и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причём, константа диссоциации каждой последующей степени резко уменьшается по сравнению с предыдущей, например:

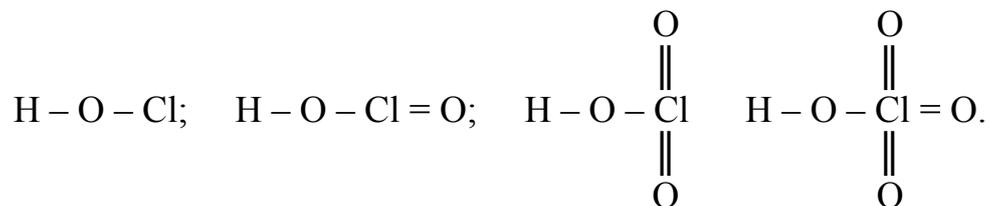


Константа диссоциации характеризует силу кислоты. Сила бескислородных кислот зависит от длины, энергии и полярности химической связи между атомами водорода и кислотного остатка. Например, в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ сила кислот возрастает, так как увеличивается длина и уменьшается энергия связи. Аналогичная зависимость наблюдается в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$. Но при сравнении H_2S и HCl сила второй кислоты намного больше вследствие увеличения электроотрицательности хлора и полярности химической связи $\text{H}-\text{Cl}$.

В случае кислородосодержащих кислот наибольшее влияние на их силу оказывает полярность связи $\text{H}-\text{O}$, которая зависит от состава (формулы) кислоты.

В молекулах кислородосодержащих кислот содержатся атомы кислорода двух типов: 1) связанные только с кислотообразующим элементом (*негидроксидные* атомы кислорода) и 2) связанные одновременно как с кислотообразующим элементом, так и с атомами водорода (*гидроксидные* атомы). Например, в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ число

негидроксидных атомов кислорода увеличивается от 0 до 3, что следует из структурных формул этих кислот:



Негидроксидные атомы кислорода оттягивают на себя электронное облако связи Н–О, что увеличивает полярность этой связи. Поэтому чем больше в кислоте негидроксидных атомов кислорода, тем кислота сильнее.

В зависимости от числа негидроксидных атомов кислорода все кислородсодержащие кислоты подразделяются на четыре типа:

1. Негидроксидные атомы кислорода отсутствуют, то есть их число равно нулю, например HClO , HBrO , HIO , H_3BO_3 , H_3AsO_3 , H_4SiO_4 , H_6TeO_6 . Общая формула этих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_n$. Это очень слабые кислоты, константы диссоциации которых K (или K_1) $< 10^{-7}$.

2. Число негидроксидных атомов кислорода равно 1, например HClO_2 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 . Общая формула этих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+1}$. Это слабые кислоты, константы диссоциации которых K_1 находятся в интервале от 10^{-2} до 10^{-7} .

3. Число негидроксидных атомов кислорода равно 2, например HNO_3 , HClO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HPO_3 . Общая формула этих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+2}$. Это сильные кислоты, константы диссоциации которых K_1 находятся в интервале от 10^{-2} до 10^3 .

4. Число негидроксидных атомов кислорода равно 3, например HClO_4 , HMnO_4 . Общая формула этих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+3}$. Это очень сильные кислоты, константы диссоциации которых $K_1 > 10^3$.

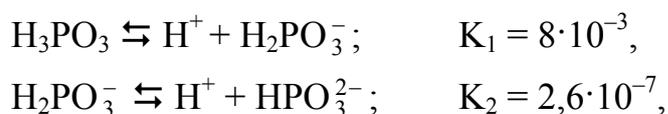
Число негидроксидных атомов кислорода иногда называют *формальным показателем* кислоты. Если у нескольких кислот формальный показатель одинаков и одинаковая степень окисления кислотообразующего элемента, то сила этих кислот уменьшается с возрастанием радиуса атома кислотообразующего элемента. Проявление этой закономерности можно показать на примере уменьшения констант диссоциации кислот в ряду $\text{HClO}(5 \cdot 10^{-8}) - \text{HBrO}(2 \cdot 10^{-9}) - \text{HIO}(2 \cdot 10^{-10})$.

Основность большинства кислот равна числу атомов водорода в их молекулах. Но это правило имеет несколько исключений. Например, основность фосфористой кислоты H_3PO_3 равна двум, а фосфорноватистой

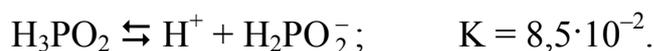
H_3PO_2 единице, так как в молекуле первой кислоты один атом водорода, а в молекуле второй кислоты два атома водорода связаны с атомом кислотообразующего элемента фосфора не через «кислородный мостик», а непосредственно:



Эти атомы водорода при диссоциации кислот остаются в составе кислотных остатков. Первая кислота (двухосновная) диссоциирует в две степени:



а вторая (одноосновная) – в одну:



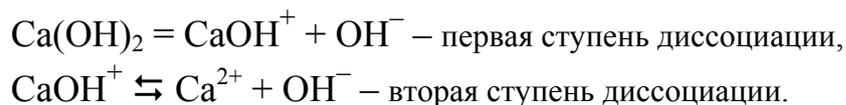
Ортоборная кислота H_3BO_3 является одноосновной кислотой. Её кислотность объясняется не диссоциацией самой кислоты, а реакцией:



обратимое протекание которой обусловлено тем, что молекула H_3BO_3 является акцептором ионов OH^- из-за наличия в атоме бора свободной орбитали. По этой причине формулу ортоборной кислоты иногда записывают в виде основания: $\text{B}(\text{OH})_3$.

4.2. Основания

Характерные свойства оснований в водных растворах (своеобразный «мыльный» вкус, взаимодействие с кислотами с образованием солей, способность изменять цвета индикаторов иначе, чем изменяют кислоты) объясняется присутствием в них гидроксид-ионов. Поэтому в ионной теории **основания – это электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением гидроксид-ионов OH^-** , например:



Сила оснований определяется их растворимостью и полнотой электролитической диссоциации. Имеется точное число (11) сильных оснований, которые хорошо растворяются в воде и диссоциируют практиче-

ски нацело. Это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂, а также гидроксид талия (I) TlOH. Они называются *щелочами*.

Растворимое основание гидроксид аммония NH₄OH, а также гидроксид гидразиния N₂H₅OH, гидроксид гидроксилламиния NH₃(OH)₂ и некоторые органические основания – слабые. Гидроксид аммония образуется и диссоциирует при растворении аммиака в воде в результате протекания следующих обратимых процессов:

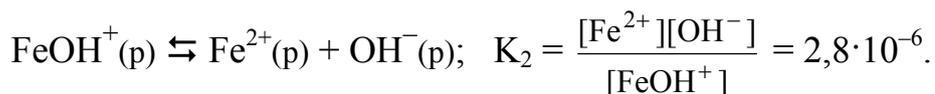
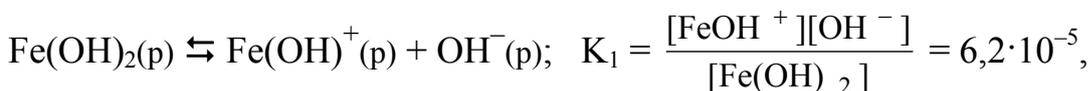


Примечание. В последние годы экспериментально установлено, что молекулы NH₄OH не существуют. Следовательно, ионы NH₄⁺ и OH⁻ образуются в результате электролитической диссоциации непосредственно гидрата аммиака NH₃·H₂O.

Все остальные основания – малорастворимые или практически нерастворимые в воде вещества – являются слабыми. Конечно, из-за малой растворимости их растворы являются очень разбавленными и поэтому происходит практически полная электролитическая диссоциация (закон разбавления Оствальда), но концентрация OH⁻-ионов в растворах из-за малой растворимости оснований ничтожна. Утверждение некоторых авторов о том, что гидроксиды Fe(OH)₂, Cu(OH)₂, Ni(OH)₂ и другие подобные им малорастворимые и практически нерастворимые основания к слабым основаниям не относятся, поскольку подвергаются полной электролитической диссоциации, неправильное, так как показателем силы электролита является не степень, а константа диссоциации.

Численные значения констант диссоциации большей части малорастворимых и практически нерастворимых оснований не определены. Но для некоторых из них они в химической литературе встречаются и свидетельствуют о том, что эти соединения являются слабыми электролитами.

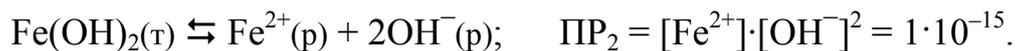
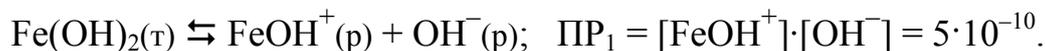
Например, для гидроксида железа (II) приводятся следующие схемы диссоциации, выражения и численные значения констант ступенчатой диссоциации:



Суммарное равновесие:



Константа диссоциации слабого основания характеризует равновесие между молекулами и ионами, находящимися в растворе. Вместе с тем, равновесие между ионами, находящимися в растворе и нерастворимым веществом характеризуется произведением растворимости. Например, для гидроксида железа (II) выражения и численные значения ПР таковы:



Из значений ПР_1 и ПР_2 можно вычислить молярную концентрацию ионов в насыщенном растворе гидроксида железа (II); для ионов FeOH^+ и OH^- она равна $2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а для ионов Fe^{2+} – $1,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

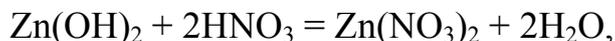
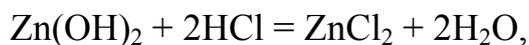
Из произведения растворимости ПР_2 и константы диссоциации суммарного равновесия K можно рассчитать концентрацию недиссоциированных молекул $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в растворе:

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2] = \frac{\text{ПР}_2}{K} = \frac{1 \cdot 10^{-15}}{1,7 \cdot 10^{-10}} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Следовательно, концентрация молекул $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и ионов FeOH^+ , Fe^{2+} и OH^- в насыщенном растворе гидроксида железа (II) очень малы.

4.3. Амфотерные основания

Многие малорастворимые и практически нерастворимые основания взаимодействуют с образованием соли и воды не только с кислотами, но и со щелочами (именно со щелочами, а не с любыми основаниями). Такие основания называются *амфотерными* (двойственными). Например, гидроксид цинка, взаимодействующий с кислотами:

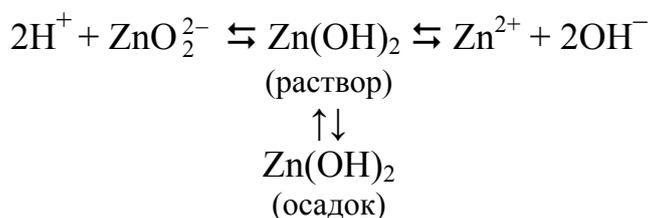


взаимодействует и со щелочами: с расплавленными щелочами он образует оксоцинкаты, а с растворами щелочей – комплексные гидроксоцинкаты:

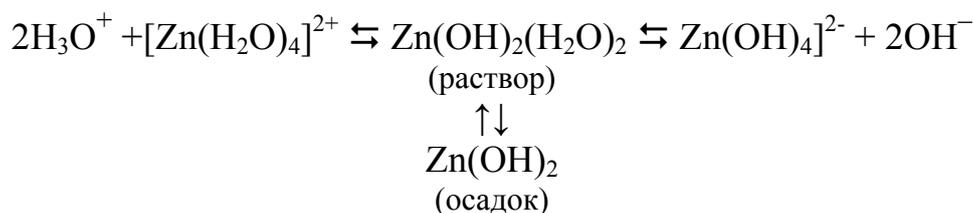


Двойственная природа амфотерных оснований связана с тем, что в водных растворах они диссоциируют одновременно по типу основания и

по типу кислоты. Например, схема равновесия (суммарного, учитывающего две ступени диссоциации) в растворе гидроксида цинка без учёта гидратации ионов такова:

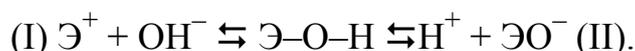


В действительности это равновесие является более сложным, так как происходит гидратация молекул и ионов:



В общем случае тип диссоциации гидроксида зависит от сравнительной прочности и полярности связей Э–О и О–Н в его молекуле.

Рассмотрим простейший гидроксид, формула которого ЭОН. Если более полярна и менее прочна связь Э–О, то вещество диссоциирует по типу основания (I), а если связь О–Н, то по типу кислоты (II):



Полярность химической связи Э–О зависит от разности электроотрицательностей элемента Э и кислорода и поляризующего действия катиона Э⁺, а прочность этой связи – от радиуса катиона.

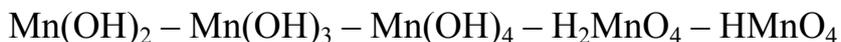
Катионы щелочных (+1) и щелочноземельных (+2) металлов, а также таллия (+1), лантана (+3) и лантаноидов (+2 и +3), некоторых переходных элементов в низших степенях окисления имеют большие размеры и обладают относительно слабым поляризующим действием. В химических связях Э–О гидроксидов этих элементов преобладает ионная составляющая. Поэтому гидроксиды диссоциируют по типу оснований, а диссоциация по типу кислоты или вообще не идёт (щелочи), или настолько мала, что никак не проявляется.

В периодах периодической системы увеличивается электроотрицательность элементов и уменьшаются размеры их атомов, возрастает поляризующее действие катионов, а степень ионности их связи с кислородом Э–О уменьшается. В результате основные свойства гидроксидов ослабевают, а кислотные усиливаются. Например, в ряду



кислотные свойства соединений усиливаются, а основные ослабевают.

Такая же закономерность наблюдается в изменении свойств гидроксидов, образованных одним и тем же элементом при увеличении его степени окисления. Например в ряду



кислотные свойства соединений усиливаются, а основные ослабевают.

В группах периодической системы электроотрицательность элементов уменьшается, размеры атомов увеличиваются, поляризующее действие катионов уменьшается, а степень ионности их связи с кислородом увеличивается. В результате кислотные свойства гидроксидов уменьшаются, а основные увеличиваются. Например в ряду



кислотные свойства соединений ослабевают, а основные усиливаются.

Существует разделение оснований на сильноамфотерные и слабоамфотерные. Но это разделение не имеет количественного критерия. К сильноамфотерным обычно относят те основания, которые взаимодействуют с разбавленными растворами щелочей. Это $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и др. К слабоамфотерным относят те основания, которые взаимодействуют с концентрированными растворами и расплавами щелочей: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Au}(\text{OH})_3$ и др.

Количественным показателем амфотерности основания является значение константы его кислотной диссоциации. В принципе почти все основания, кроме щелочей, являются амфотерными, так как в их растворах установлено существование анионов, содержащих металл. Но значения константы кислотной диссоциации различных оснований отличаются на много порядков и поэтому концентрация анионов также отличается в тысячи раз. Предложено (Гуляницкий, Польша) считать амфотерными те основания, константа кислотной диссоциации которых больше $1 \cdot 10^{-16}$ (порядок этой величины равен константе диссоциации воды). В этом случае растворимость основания в одномолярном растворе щелочи составляет более 0,01 моль/л. Основания, константа кислотной диссоциации которых равна или менее $1 \cdot 10^{-16}$, предлагается считать неамфотерными (типичными). Соответствующая классификация оснований приведена в табл. 7.

Константы кислотной диссоциации некоторых оснований

Характеристика амфотерности	Вещество	К	Характеристика амфотерности	Вещество	К
Амфотерные основания	Al(OH) ₃	$2,5 \cdot 10^{-13}$	Неамфотерные основания	Cu(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-16}$
	Cr(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-15}$		AgOH	$2 \cdot 10^{-18}$
	Sn(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-15}$		Ni(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-19}$
	Ga(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-15}$		Fe(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-19}$
	Pb(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-16}$		Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-19}$
	Zn(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-16}$		Mn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-19}$
			Ca(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-20}$	
			Bi(OH) ₃	$5 \cdot 10^{-20}$	

Но к данным табл. 7 следует относиться критически. Например, из химической практики известно, что гидроксид цинка более амфотерен, чем гидроксиды хрома (III) и свинца (II), а из таблицы следует обратное. Имеются сведения о том, что константы диссоциации гидроксида галлия по типу кислоты и основания приблизительно одинаковые и равны 10^{-12} , а в таблице приводится значение К в 1000 раз меньше.

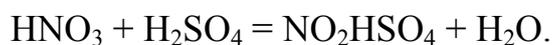
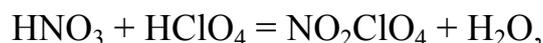
4.4. Амфотерность кислот

В ионной теории амфотерность рассматривается только как свойство оснований. Но в связи с тем, что в периодах, в группах и с увеличением степени окисления элемента свойства гидроксидов изменяются постепенно, а не скачкообразно, то многие кислоты должны иметь свойства оснований. Практика показывает, что это действительно так: многие кислоты взаимодействуют с другими кислотами, то есть проявляют свойства не только кислот, но и оснований, следовательно, они являются амфотерными веществами.

Амфотерными являются оловянная H_2SnO_3 , мышьяковистая H_3AsO_3 , теллуристая H_2TeO_3 , азотистая HNO_2 кислоты; слабые признаки амфотерности проявляют ортоборная кислота H_3BO_3 , кремниевые H_2SiO_3 и H_4SiO_4 и германиевые H_2GeO_3 и H_4GeO_4 кислоты, а также селенистая кислота H_2SeO_3 . Для некоторых амфотерных веществ общепри-

нятые формулы не соответствуют соотношению их основно-кислотных свойств. Так, формула гидроксида марганца (IV) записывается в виде основания $Mn(OH)_4$, хотя у этого соединения преобладают кислотные свойства. Наоборот, у амфотерной йодноватой кислоты НЮ преобладают основные свойства. Об этом свидетельствуют значения констант её диссоциации: кислотной $K_k (1 \cdot 10^{-11})$ и основной $K_0 (3 \cdot 10^{-10})$.

Даже некоторые сильные кислоты являются амфотерными. Например, азотная кислота взаимодействует с более сильными кислотами – хлорной с образованием перхлората нитрозила NO_2ClO_4 и с серной с образованием гидросульфата нитрозила NO_2HSO_4 :



Эти взаимодействия являются следствием диссоциации азотной кислоты не только по кислотному типу (I), но и по типу основания (II):



В среде более сильных кислот ($HClO_4$ и H_2SO_4) диссоциация по типу кислоты, в соответствии с принципом Ле-Шателье, подавляется, а по типу основания усиливается.

Таким образом, амфотерность является универсальным свойством всех гидроксидов – и оснований, и кислот.

4.5. Соли

В ионной теории соли рассматриваются как продукты взаимодействия кислот и оснований и как электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов (или аммония) и анионы – кислотные остатки.

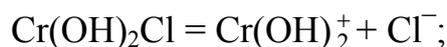
Средние (нормальные) соли, как правило, являются сильными электролитами и диссоциируют в одну ступень независимо от числа ионов, входящих в формальную единицу вещества:



Кислые соли диссоциируют ступенчато. На первой (необратимой) ступени образуются катионы металла и гидроанионы, а на последующих ступенях гидроанионы диссоциируют с отрывом катионов водорода, например:



Также ступенчато диссоциируют основные соли, например:



Первая ступень диссоциации кислых и основных солей протекает практически необратимо, а последующие – обратимо. Поэтому концентрация H^+ -ионов в растворах кислых солей и OH^- -ионов в растворах основных солей невелика. В некоторых случаях, например при написании ионных уравнений (см. гл. 5), диссоциация гидроанионов и гидроксокаатионов не учитывается.

Большинство солей относятся к сильным электролитам. Но некоторые соли являются слабыми электролитами. Это те соли, катионы которых обладают сильным поляризующим действием, а анионы легко поляризуются. По различным литературным источникам к слабым электролитам относятся соли: ZnCl_2 , ZnI_2 , CdCl_2 , CdI_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $\text{Mg}(\text{CN})_2$, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, Hg_2Cl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Ионная теория применима для водных растворов, а в связи с тем, что водные растворы широко применяются в химии и химической технологии, эта теория сохраняет своё первостепенное значение.

На основе ионной теории разработана классификация неорганических соединений.

Большим достижением ионной теории является объяснение постоянства теплового эффекта реакций нейтрализации. Это явление объясняется тем, что все процессы нейтрализации сводятся к одной реакции:



Многие кислоты используются в качестве катализаторов. Каталитические свойства кислот ионная теория кислот и оснований объясняет высокой подвижностью катионов водорода.

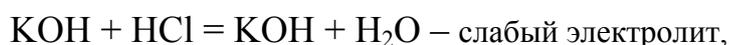
Глава 5. ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

5.1. Типы ионообменных реакций

В растворах электролитов реакции осуществляются между ионами. Если такие реакции сопровождаются изменением степени окисления элементов, то они называются окислительно-восстановительными, а если степени окисления не изменяются, то *ионообменными* или, для краткости, *ионными*. К таким реакциям относятся взаимодействия кислот с основаниями (основно-кислотные реакции), кислот и щелочей с солями, солей с солями, реакции гидролиза и комплексообразования.

Ионообменные реакции идут при обычной температуре с большой скоростью практически мгновенно. Это обусловлено очень низкой энергией активации, так как взаимодействие противоположных ионов или ионов с нейтральными молекулами требует небольшой избыточной энергии (энергии активации) только на разрушение непрочных гидратных оболочек.

Практически необратимо идут такие ионообменные реакции, в которых образуются слабые электролиты, осадки малорастворимых и практически нерастворимых веществ, газы, комплексные соединения. Например:

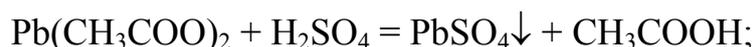


Кроме таких, довольно простых ионообменных реакций, часто встречаются более сложные реакции:

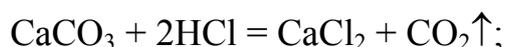
– образование слабого электролита и газообразного соединения одновременно:



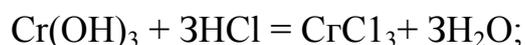
– образование нерастворимого соединения и слабого электролита одновременно:



– разложение нерастворимого вещества с образованием газа:



– взаимодействие амфотерных оснований с кислотами:



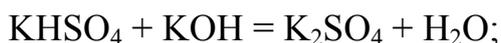
– взаимодействие амфотерных оснований со щелочами:



– взаимодействие некоторых нерастворимых оснований с аммиаком с образованием амминокомплексных соединений:



– получение нормальных (средних) солей из кислот:



– получение нормальных (средних) солей из основных:



К ионообменным реакциям относятся также реакции гидролиза солей, которые рассматриваются в главе 6.

5.2. Уравнения ионообменных реакций

Уравнения ионообменных реакций, кроме обычного вида, записываются в ионном виде, в котором из него исключаются ионы, которые не связываются в молекулы слабых электролитов, нерастворимых веществ, газов или комплексных соединений. Ионные уравнения ценны тем, что точнее отображают сущность реакций. Обычно одно такое уравнение соответствует нескольким молекулярным.

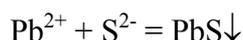
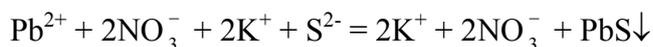
Рекомендуется следующая последовательность составления ионных уравнений:

1. Записывается уравнение реакции в молекулярном виде.
2. Повторяется запись уравнения, но сильные электролиты представляются в виде тех ионов, на которые они диссоциируют с учётом их числа в формуле и коэффициента перед формулой вещества.
3. Из уравнения исключаются (сокращаются) «неработающие» ионы, после чего записывается ионное уравнение в окончательном, кратком виде.

При составлении ионных уравнений необходимо уметь отличать сильные электролиты от слабых и знать, какие вещества при условиях протекания реакций являются газами. Необходимо также иметь «под рукой» таблицу растворимости веществ. При наличии опыта второй этап составления ионного уравнения выполняется «в уме», то есть после молекулярного сразу же записывается краткое ионное.

Пример 35. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций: 1) нитрата свинца (II) с сульфидом калия; 2) серной кислоты с гипохлоритом натрия; 3) гидросульфида натрия с соляной кислотой 4) гидроксида хрома (III) с азотной кислотой. 5) гидроксида хрома (III) с гидроксидом калия.

Решение. Для первой реакции показываем всю последовательность составления ионного уравнения:



Для остальных реакций второй этап выполняется «в уме» и окончательное краткое уравнение реакции записывается сразу же после молекулярного:



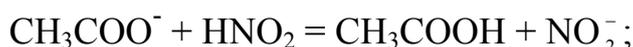
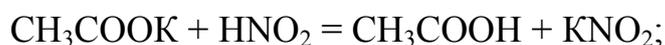
5.3. Направление ионообменных реакций

Во многих случаях направление самопроизвольного протекания ионообменной реакции не очевидно, но его можно определить с помощью несложных вычислений.

Если в реакции участвуют и образуются слабые электролиты, то по справочным значениям констант их диссоциации можно вычислить константу равновесия и таким образом определить направление реакции, *не вычисляя энергию Гиббса реакции.*

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие ацетата калия (CH_3COOK) с азотистой (HNO_2) и циановодородной (HCN) кислотами.

Запишем сначала уравнение реакции между CH_3COOK и HNO_2 в молекулярном и ионном виде и выражение для константы равновесия реакции, записанной в ионном виде:



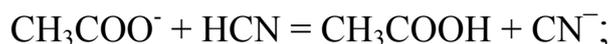
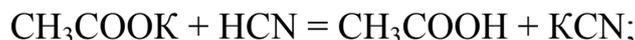
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HNO}_2]}.$$

Если правую часть выражения для константы равновесия умножить и разделить на одну и ту же величину – концентрацию катионов водоро-

да $[H^+]$, то получают константы диссоциации участвующих в реакции кислот, по которым можно вычислить константу равновесия:

$$K = \frac{[CH_3COOH][NO_2^-][H^+]}{[CH_3COO^-][HNO_2][H^+]} = \frac{K(HNO_2)}{K(CH_3COOH)} = \frac{5,1 \cdot 10^{-4}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 30.$$

Проделаем то же самое для второй реакции:



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

$$= \frac{K(HCN)}{K(CH_3COOH)} = \frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

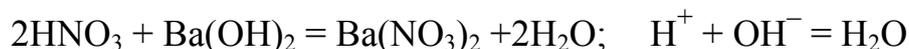
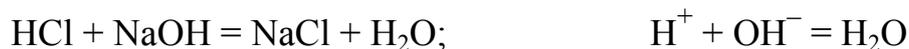
Из полученных значений константы равновесия следует, что первая реакция протекает в прямом, а вторая – в обратном направлении. Эти примеры иллюстрируют общую закономерность: **более сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей.**

Подобным образом протекают реакции между сильными основаниями (щёлочами) и солями слабых оснований: **щёлочи вытесняют слабые основания из растворов их солей.** Например:



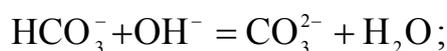
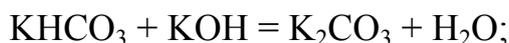
(во втором примере в реакции образуется не только слабое, но и мало-растворимое основание).

Часто в ионообменных реакциях образуется вода. Вода – очень слабый электролит, поэтому реакции между сильными электролитами (между сильными кислотами и щёлочами) с образованием воды протекают практически нацело. Эти реакции, называемые реакциями *нейтрализации*, описываются одним и тем же ионным уравнением образования молекулы H_2O из ионов H^+ и OH^- . Например:



Вопрос о направлении реакций с участием слабых кислот и оснований, в которых образуется вода, решается после вычисления константы равновесия. Рассмотрим в качестве примера две реакции: 1) между гидрокарбонатом калия и гидроксидом калия; 2) между циановодородной кислотой и гидроксидом аммония.

Запишем сначала уравнение реакции между KHCO_3 и KOH в молекулярном и ионном виде и выражение для константы равновесия реакции, написанной в ионном виде. Поскольку реакция протекает в водном растворе, то появление небольшого количества воды в ходе реакции практически не влияет на её концентрацию, поэтому концентрация H_2O в выражение константы равновесия не входит:



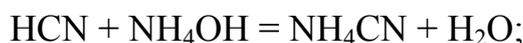
$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}.$$

Умножая числитель и знаменатель правой части выражения константы равновесия на одну и ту же величину – концентрацию H^+ -ионов, получаем выражение для расчёта константы равновесия по справочным данным:

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_w} = \frac{4,8 \cdot 10^{-11}}{1 \cdot 10^{-14}} = 4,8 \cdot 10^3.$$

Большое значение константы равновесия свидетельствует о том, что данная реакция протекает в сторону образования воды практически необратимо. Этот пример иллюстрирует общеизвестную методику **перевод кислых солей в нормальные действием щёлочей**.

У второй реакции правую часть выражения константы равновесия умножим и разделим на концентрацию ионов H^+ и OH^- :

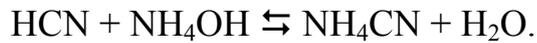


$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCN}] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot K(\text{HCN})}{K_w}$$

В полученном выражении все величины – справочные, поэтому можно вычислить константу равновесия реакции:

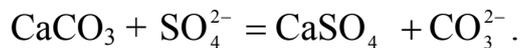
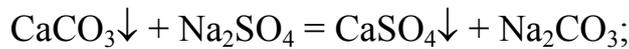
$$K = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-14}} = 1,1.$$

Вычисленное значение константы равновесия, близкое единице, означает, что эта реакция обратима, поэтому её уравнение записывается со знаком обратимости:

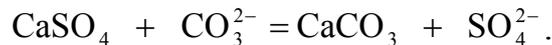


Расчётным путём определяется направление и таких реакций, в которых в левой и правой частях уравнений имеются малорастворимые или практически нерастворимые вещества. Такие реакции идут в сторону образования менее растворимого вещества. Рассмотрим для примера взаимодействие карбонатов кальция и бария с сульфатом натрия.

В первом случае молекулярное и ионное уравнения имеют вид:



Растворимость карбоната кальция ($\text{ПР} = 4,8 \cdot 10^{-9}$) гораздо меньше, чем сульфата кальция ($2,4 \cdot 10^{-5}$), поэтому данная реакция идёт в обратном направлении:

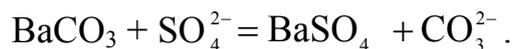
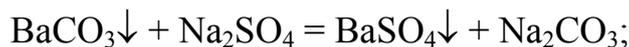


Константу равновесия этой реакции можно вычислить после следующих преобразований:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{\text{ПР}(\text{CaSO}_4)}{\text{ПР}(\text{CaCO}_3)} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^5.$$

Вычисленное значение константы равновесия означает, что при эквивалентном соотношении взаимодействующих веществ равновесная концентрация SO_4^{2-} -ионов в $5 \cdot 10^5$ раз больше равновесной концентрации CO_3^{2-} -ионов, то есть сульфат кальция при действии Na_2CO_3 превращается в карбонат кальция практически полностью.

Для второй реакции молекулярное и ионное уравнения таковы:



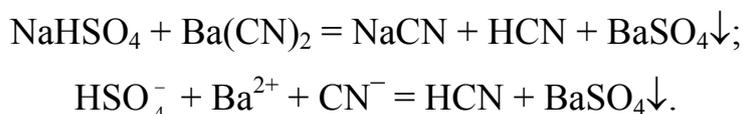
Карбонат бария ($\text{ПР} = 5,1 \cdot 10^{-9}$) более растворим, чем сульфат бария ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$), поэтому равновесие этой реакции смещено в правую сторону.

Вычисляем константу равновесия этой реакции:

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{\text{PP}(\text{BaCO}_3)}{\text{PP}(\text{BaSO}_4)} = \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 46,4.$$

Полученное значение константы равновесия свидетельствует о том, что при эквивалентном соотношении взаимодействующих веществ равновесная концентрация CO_3^{2-} -ионов в 46,4 раза больше равновесной концентрации SO_4^{2-} -ионов. Это означает, что карбонат бария взаимодействует с раствором сульфата натрия с образованием BaSO_4 , однако считать реакцию практически необратимой нельзя.

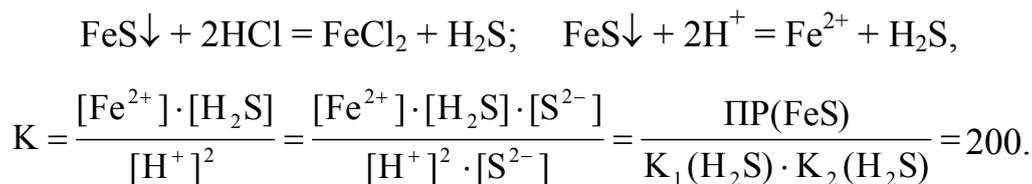
В ионных реакциях могут участвовать слабые электролиты и малорастворимые вещества. Если при одном и том же направлении реакции образуются и слабый электролит, и малорастворимое соединение, то взаимодействие идёт в сторону их образования, например:



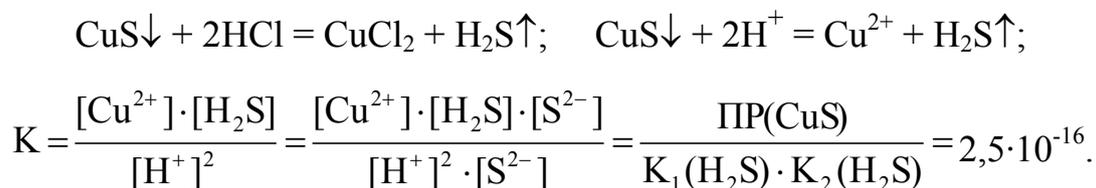
Но чаще наблюдается образование слабого электролита при одном направлении реакции, а малорастворимого соединения – при противоположном. Направление таких реакций зависит от соотношения константы диссоциации слабого электролита и произведения растворимости малорастворимого вещества.

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие практически нерастворимых в воде сульфидов железа (II) и меди (II) с соляной кислотой.

Записываем уравнение и вычисляем константу равновесия для первой реакции:



То же самое для второй реакции:

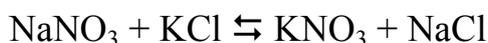


Результаты расчёта свидетельствуют о том, что сульфид железа (II) с соляной кислотой взаимодействует, а сульфид меди (II) – не взаимодействует; экспериментальные данные с этим выводом согласуются.

Рассмотренные закономерности протекания различных ионообменных реакций сводятся к одному общему правилу: **ионообменные реакции протекают в таком направлении, при котором осуществляется наиболее полное связывание ионов.**

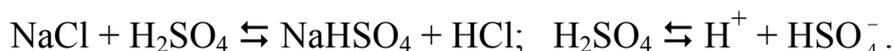
На первый взгляд, эта закономерность не распространяется на реакции с участием газообразных веществ. Но газы обладают большей или меньшей растворимостью в воде. Поэтому, если газообразное вещество является реагентом или продуктом реакции, оно частично растворяется как неэлектролит, слабый электролит или сильный электролит. Поэтому вопрос о направлении протекания реакций с участием газообразных веществ не требует специального рассмотрения.

Направление ионной реакции иногда зависит от концентрации раствора и температуры. Например, в системе

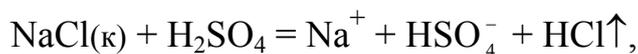
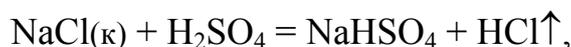


при низких температурах ($0^\circ\text{--}20^\circ\text{C}$) наименьшую растворимость имеет нитрат калия, а при высоких ($80^\circ\text{--}100^\circ\text{C}$) – хлорид натрия. Поэтому при низких температурах образуется менее растворимый нитрат калия, а при высоких – хлорид натрия. В химической технологии реакцию при низких температурах проводят с целью конверсии (превращения) нитрата натрия в более ценное удобрение нитрат калия. При этом исходные вещества (NaNO_3 и KCl) смешиваются в виде концентрированных растворов.

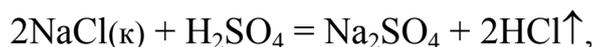
Другой пример: взаимодействие хлорида натрия с серной кислотой. В разбавленных растворах эта реакция не идёт, то есть новых веществ не образуется:



Но при взаимодействии твёрдого хлорида натрия с концентрированной серной кислотой образуется газообразный хлороводород: при обычной температуре по реакции



а при нагревании – по реакции



Раньше эту реакцию использовали для получения хлороводородной кислоты, и с того времени сохранилось её историческое название – «соляная кислота».

Глава 6. ГИДРОЛИЗ

Гидролизом («гидро» – вода, «лиз» – разложение) называются реакции ионообменного разложения веществ водой. Гидролиз возможен для различных неорганических и органических соединений, однако в неорганической химии он наиболее характерен для солей с ионными и солеобразных соединений с ковалентно-полярными связями.

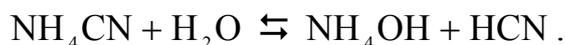
6.1. Гидролиз солей

Причину и механизм гидролиза солей можно рассмотреть с позиций строения вещества и химической термодинамики.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с молекулами воды в их гидратных оболочках. Катионы, поляризуя молекулы воды, разрывают их по связи Н–ОН, присоединяют гидроксид-анионы, а катионы водорода остаются при этом в растворе. Анионы, наоборот, присоединяют катионы водорода, а в растворе остаются OH^- -ионы. Появление в растворе ионов H^+ или OH^- приводит к смещению равновесия диссоциации воды ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$) и изменению среды раствора.

С позиций химической термодинамики гидролизом солей являются реакции, обратные реакциям нейтрализации слабых кислот и оснований.

При взаимодействии сильных кислот со щелочами происходит полная нейтрализация этих веществ и среда становится нейтральной. Но при взаимодействии слабых электролитов полная нейтрализация невозможна. Например, взаимодействие циановодородной кислоты с гидроксидом аммония (см. гл. 5) обратимо; обратная реакция цианида аммония с водой как раз и является реакцией гидролиза этой соли:



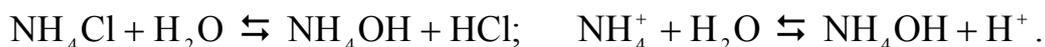
По типу гидролиза соли подразделяются на четыре группы.

1. Соли образованы сильными основаниями (щелочами) и сильными кислотами: NaCl , CaCl_2 , KNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и т. д. Катионы и анионы этих солей имеют небольшие заряды и значительные размеры, поэтому их поляризующее действие на молекулы воды невелико и взаимодействия ионов с водой практически не происходит. Следовательно, соли сильных оснований и сильных кислот гидролизу не подвергаются. В этом случае равновесие диссоциации воды практически не нарушается и растворы таких солей нейтральны ($\text{pH} \approx 7$).

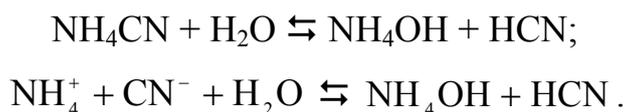
2. Соли образованы сильными основаниями (щелочами) и слабыми кислотами: Na_2CO_3 , KCN , Na_2S , K_2SiO_3 , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и т. д. Гидролиз этих солей идёт *по аниону* с образованием слабых кислот, и среда раствора становится щелочной ($\text{pH} > 7$), например:



3. Соли образованы слабыми основаниями и сильными кислотами: NH_4Cl , ZnCl_2 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и т. д. Гидролиз таких солей идёт *по катиону* с образованием слабого основания, а среда раствора становится кислотной ($\text{pH} < 7$), например:



4. Соли образованы слабыми основаниями и слабыми кислотами: NH_4CN , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, Cr_2S_3 и т. д. Такие соли гидролизуются *по катиону и по аниону* одновременно с образованием слабого основания и слабой кислоты, например:

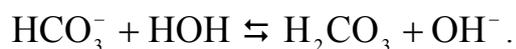
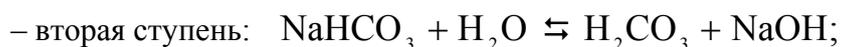
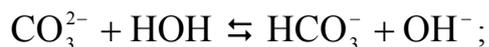
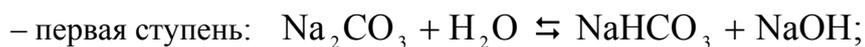


Среда растворов этих солей зависит от силы образующихся основания и кислоты: если основание имеет большее значение константы диссоциации, то среда будет щелочной, а если кислота – то кислотной.

У солей, заряды ионов которых больше единицы, гидролиз протекает ступенчато. При этом на первой ступени образуются кислые (при гидролизе по аниону) или основные (при гидролизе по катиону) соли, которые могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Однако вторая и последующие ступени гидролиза при обычных условиях выражены настолько слабо, что их можно не принимать во внимание.

Пример 36. Описать ступенчатый гидролиз карбоната натрия, ортофосфата калия, нитрата цинка и хлорида алюминия.

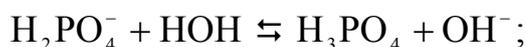
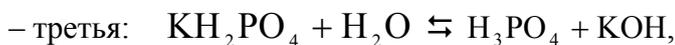
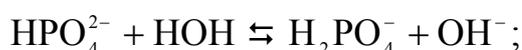
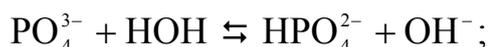
Решение. 1) Гидролиз карбоната натрия теоретически может протекать в две ступени:



Но гидрокарбонат-ион HCO_3^- имеет бóльшие, чем карбонат-ион CO_3^{2-} , размеры и в два раза меньший заряд, поэтому его поляризующее действие по сравнению с карбонат-ионом незначительно. Вследствие этого вторая ступень гидролиза при обычных условиях практически не идёт и её можно не учитывать.

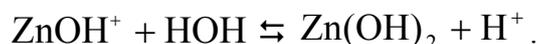
Отсутствие второй ступени гидролиза можно объяснить и тем, что накопление в растворе OH^- -ионов при гидролизе по первой ступени препятствует их образованию по второй (соответственно принципу Ле Шателье).

2) При гидролизе ортофосфата калия возможны три ступени:



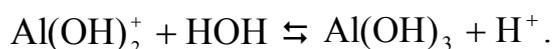
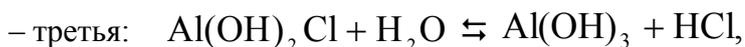
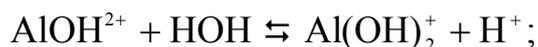
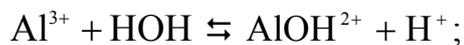
но практически фиксируются первая ступень и слабые признаки второй, а третья ступень при обычных условиях не наблюдается.

3) Гидролиз нитрата цинка идёт в две ступени:



Но катионы гидроксоцинка ZnOH^+ имеют по сравнению с катионами Zn^{2+} бóльшие размеры и в два раза меньший заряд, поэтому их поляризующее действие невелико и поэтому вторая ступень гидролиза практически не идёт. Отсутствие второй ступени гидролиза можно объяснить и тем, что накопление в растворе H^+ -ионов при гидролизе по первой ступени препятствует их образованию по второй.

4) При гидролизе хлорида алюминия возможны три ступени:



Реально при обычных условиях почти нацело проходит гидролиз по первой ступени и частично по второй, а по третьей ступени гидролиз практически не идёт.

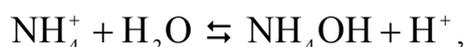
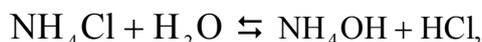
6.2. Константа и степень гидролиза

Количественной характеристикой обратимого гидролиза солей являются константа гидролиза и степень гидролиза. Константа гидролиза – это константа равновесия обратимой реакции гидролиза; она обозначается K_r (г – «гидролиз») или K_h (h – «hidrolys»). Степень гидролиза α_r (или h) представляет собой отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул. Константа и степень гидролиза связаны между собой в соответствии с законом разбавления Оствальда.

Если соль гидролизуется только по катиону или только по аниону, то его косвенным количественным показателем является также водородный показатель: чем полнее идёт гидролиз, тем в большей степени рН отличается от числа 7 – водородного показателя нейтральной среды.

Пример 37. Вычислить константу гидролиза хлорида аммония, степень гидролиза в 0,1 М растворе и рН этого раствора. По результатам вычислений сделать вывод.

Решение. 1) Записываем уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде:



и выражение константы гидролиза:

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

2) Умножаем числитель и знаменатель правой части выражения на концентрацию гидроксид-ионов, получаем формулу для расчёта константы гидролиза и вычисляем её по справочным данным:

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

3) По закону разбавления Оствальда вычисляем степень гидролиза:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,5 \cdot 10^{-5} = 7,5 \cdot 10^{-3} \%$$

4) Рассчитываем концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \alpha_r \cdot C = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6}.$$

5) Вычисляем водородный показатель раствора:

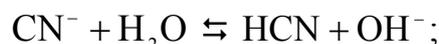
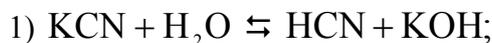
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 7,5 \cdot 10^{-6} = 5,1.$$

$$\text{Ответ. } K_r = 5,6 \cdot 10^{-10}; \alpha_r = 7,5 \cdot 10^{-3} \%; \text{pH} = 5,1$$

Вывод. Из полученных результатов следует, что гидролиз хлорида аммония протекает в незначительной степени, но, тем не менее, среда раствора кислая.

Пример 38. Вычислить константу гидролиза цианида калия, степень гидролиза в 0,1 М растворе и pH этого раствора. По результатам вычислений сделать вывод.

Решение. Последовательность решения такая же, как и в предыдущем примере, только во втором действии правую часть выражения для константы гидролиза умножаем и делим на концентрацию катионов водорода.



$$K_r = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

$$2) K_r = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K(\text{HCN})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$3) \alpha_r = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 4,0 \cdot 10^{-3} = 0,4\%$$

$$4) [\text{OH}^-] = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 4,0 \cdot 10^{-4}$$

$$5) \text{pOH} = -\lg 4,0 \cdot 10^{-4} = 3,4$$

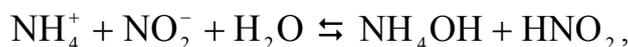
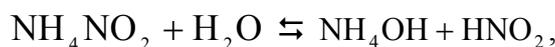
$$6) \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,4 = 11,6$$

Ответ. $K_r = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $\alpha_r = 0,4\%$; $\text{pH} = 11,6$

Вывод. Гидролиз цианида калия протекает в незначительной степени, но полнее, чем хлорида аммония, поскольку HCN является менее сильным электролитом, чем NH_4OH ; среда раствора щелочная.

Пример 39. Вычислить константу гидролиза нитрита аммония степень гидролиза в децимолярном растворе. Сделать вывод, определить среду раствора.

Решение. 1) Записываем уравнение и выражение константы гидролиза:



$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HNO}_2]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}.$$

2) Умножаем числитель и знаменатель правой части выражения константы гидролиза на концентрацию катионов H^+ и анионов OH^- , получаем формулу для расчёта константы гидролиза по справочным данным:

$$K_r = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot K(\text{HNO}_2)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5,1 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-6}.$$

3) Вычисляем степень гидролиза:

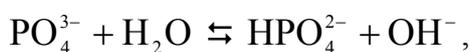
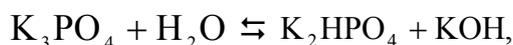
$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-6}}{0,1}} = 3,2 \cdot 10^{-3} = 0,32 \%$$

Ответ. $K_{\Gamma} = 1 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_{\Gamma} = 0,32 \%$

Вывод. Гидролиз протекает обратимо, среда раствора слабокислая, так как из двух образующихся слабых электролитов (NH_4OH и HNO_2) азотистая кислота имеет большее значение константы диссоциации.

Пример 40. Определить константу гидролиза ортофосфата калия по всем ступеням, вычислить степень гидролиза в 0,1 М растворе и рН этого раствора. Необходимо ли при вычислении рН учитывать все ступени гидролиза?

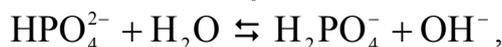
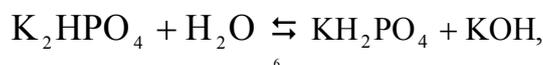
Решение. 1) Записываем уравнение гидролиза по первой ступени и проводим вычисления константы и степени гидролиза:



$$K_{1,\Gamma} = \frac{K_w}{K_3(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 2,3 \cdot 10^{-2},$$

$$\alpha_{1,\Gamma} = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{0,1}} = 0,48 = 48 \%$$

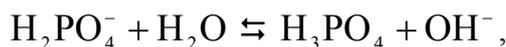
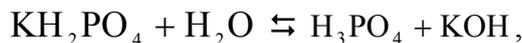
2) Проводим такие же расчёты для второй ступени гидролиза:



$$K_{2,\Gamma} = \frac{K_w}{K_2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,6 \cdot 10^{-3}} = 2,3 \cdot 10^{-2},$$

$$\alpha_{2,\Gamma} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-6}}{0,1}} = 1,3 \cdot 10^{-3} = 0,13 \%$$

3) Аналогичные расчёты проводим для третьей ступени гидролиза:



$$K_{3,\Gamma} = \frac{K_w}{K_1(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,6 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-12},$$

$$\alpha_{3,\Gamma} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 3,6 \cdot 10^{-6} = 3,6 \cdot 10^{-4} \%$$

Степень гидролиза этой соли по второй и третьей ступеням по сравнению с первой ступенью незначительна, поэтому их можно не учитывать. Дальнейшие расчёты проводим только для первой ступени гидролиза.

$$4) [\text{OH}^-] = \alpha_{1, \text{r}} \cdot C = 0,48 \cdot 0,1 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$5) \text{pOH} = -\lg[\text{OH}] = \lg(4,8 \cdot 10^{-2}) = 1,3$$

$$6) \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,3 = 12,7$$

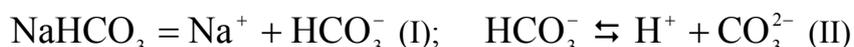
$$\text{Ответ. } K_{1, \text{r}} = 2,3 \cdot 10^{-2}; K_{2, \text{r}} = 1,6 \cdot 10^{-7}; K_{3, \text{r}} = 1,3 \cdot 10^{-12}; \alpha_{1, \text{r}} = 48 \%; \text{pH} = 12,7$$

6.3. Среда растворов кислых солей

Среда растворов кислых солей бывает не только кислой, но и щелочной. Это объясняется одновременным протеканием двух процессов – электролитической диссоциации и гидролиза. За счёт электролитической диссоциации в растворах кислых солей появляются катионы водорода, а за счёт гидролиза – гидроксид-анионы. Если константа диссоциации больше, чем константа гидролиза, то среда раствора кислотная, а если наоборот, то щелочная.

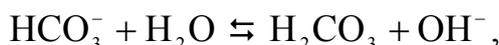
Пример 41. Определить среду растворов гидрокарбоната натрия и гидросульфита натрия.

Решение. 1) Рассмотрим сначала процессы в растворе гидрокарбоната натрия. Диссоциация этой соли идёт в две ступени, катионы водорода образуются на второй ступени:



Константа диссоциации по второй ступени – это K_2 угольной кислоты и она равна $4,8 \cdot 10^{-11}$.

Гидролиз гидрокарбоната натрия описывается уравнением:

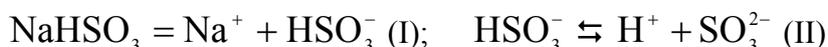


константа которого равна:

$$K_{\text{r}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

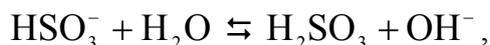
Константа гидролиза заметно больше константы диссоциации, поэтому среда раствора NaHCO_3 – щелочная.

2) В такой же последовательности рассмотрим процессы в растворе гидросульфита натрия:



Константа диссоциации по второй ступени – это K_2 сернистой кислоты, и она равна $6,2 \cdot 10^{-8}$.

Гидролиз гидросульфита натрия описывается уравнением:



константа которого равна:

$$K_r = \frac{K_w}{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 5,9 \cdot 10^{-13}$$

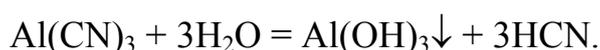
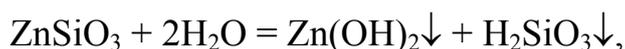
В этом случае константа диссоциации больше константы гидролиза, поэтому среда раствора NaHSO_3 – кислая.

6.4. Необратимый гидролиз

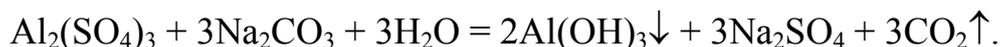
Гидролиз солей может протекать необратимо. Некоторые считают, что если гидролиз соли идет одновременно по катиону и по аниону, то он необратим. Однако это не так. Например, такие соли, как NH_4NO_2 , NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, гидролизуются одновременно по катиону и по аниону, но их гидролиз обратим и при обычных условиях до конца не идет:



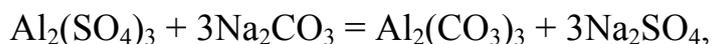
Гидролиз соли протекает необратимо, когда один или оба продукта гидролиза выводятся из реакции: выпадают в осадок или улетучиваются в виде газа, например:



Такие соли невозможно синтезировать в водном растворе. Например, при попытке получения карбоната алюминия взаимодействием растворов сульфата алюминия и карбоната натрия образуется не карбонат, а гидроксид алюминия:



Эту и другие подобные ей реакции можно объяснить протеканием необратимого гидролиза образующегося в результате ионообменной реакции карбоната алюминия:



Но такое объяснение нельзя считать правильным, потому что образования карбоната алюминия не происходит. Здесь наблюдается *взаимное усиление гидролиза* каждой соли из-за нейтрализации кислоты, образующейся при гидролизе первой соли, щелочью, образующейся при гидролизе второй соли.

Пример 42. Показать уравнениями реакций взаимное усиление гидролиза при смешивании солей хрома (III) и карбоната щелочного металла.

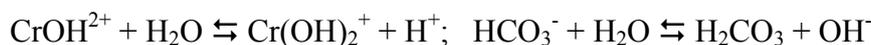
Решение: Первые ступени обратимого гидролиза солей хрома (III) и карбонатов щелочных металлов описываются следующими ионными уравнениями:



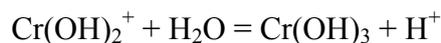
При смешивании растворов гидролиз становится необратимым и происходит до конца вследствие нейтрализации кислоты (H^+) щелочью (OH^-):



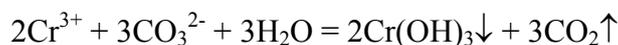
Это способствует протеканию вторых ступеней гидролиза:



Кислота и щелочь, образующиеся на второй ступени, также нейтрализуют друг друга, что вызывает протекание третьей ступени гидролиза соли хрома (III):



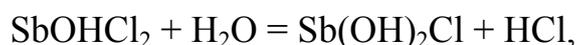
Суммируя все ступени процесса с учетом того, что угольная кислота разлагается в момент образования ($\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), получаем общее уравнение реакции в ионном виде:

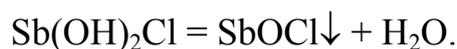


6.5. Особые случаи гидролиза

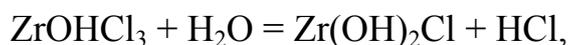
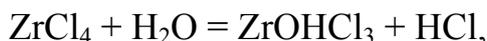
Катионы бериллия (+2), олова (+2), свинца (+2), висмута (+3), сурьмы (+3), железа (+3), титана (+4), циркония (+4) и некоторые другие обладают повышенным поляризующим действием. Они поляризуют и разрывают не только связь Н–ОН в молекулах воды, но и связь Н–О в гидроксид-ионах. В результате при гидролизе солей этих металлов, наряду с гидроксоосолями, образуются оксосоли и соединения (комплексные соли) с многоядерными катионами.

Например, гидролиз хлорида сурьмы (III) идет с образованием малорастворимого соединения – хлорида оксосурьмы (III):



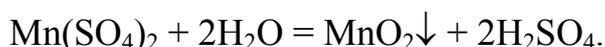


Также идет гидролиз хлорида циркония (IV):

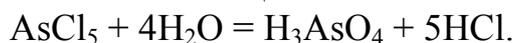
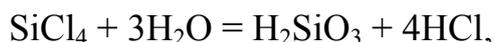


При гидролизе солей бериллия образуются полиядерные катионы $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, солей свинца (II) – $[\text{Pb}_2\text{OH}]^{3+}$ и $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, солей трёхвалентного железа – $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, солей висмута (III) – $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, солей титана (IV) – $[\text{Ti}_4(\text{OH})_8]^{4+}$ и т.д.

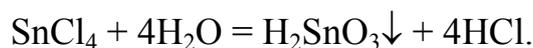
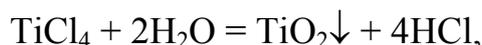
Иногда при гидролизе образуются оксиды, например:



Солеобразные галогениды неметаллов, такие как BCl_3 , SiCl_4 , AsCl_5 и другие, взаимодействуют с водой необратимо с образованием двух кислот – галогеноводородной и оксокислоты неметалла. Например:



Галогениды амфотерных металлов в степени окисления +4 и выше, такие как SnCl_4 , PbF_4 , TiCl_4 и другие, не являются солями – это вещества молекулярного строения с ковалентно-полярными связями. Их гидролиз протекает также необратимо с образованием галогеноводородных кислот и оксидов или оксокислот металлов. Например:



В отдельных случаях гидролиз подобных соединений не идет из-за кинетических затруднений.

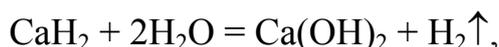
Например, гидролиз тетрахлорида углерода и гексафторида серы термодинамически возможен:



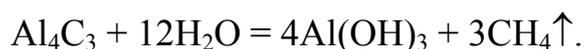
Но при обычных условиях гидролиз не протекает, так как молекулы воды не могут подойти к центральным атомам на такое расстояние, при котором возможно образование связей С–О и S–O: атомы углерода полностью «закрыты» для воды тетраэдрическим окружением атомов хлора, а атомы серы – октаэдрическим окружением атомов фтора.

По-особому протекает гидролиз таких солеобразных бинарных соединений, как гидриды, нитриды, фосфиды, карбиды, сульфиды и т. д.

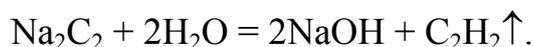
Солеобразные гидриды металлов разлагаются водой с образованием водорода, нитриды – аммиака, а фосфиды – фосфина. Например:



Солеобразные карбиды металлов подразделяются на метаниды и ацетилениды. Метаниды содержат в своем составе анионы C^{4-} и при их гидролизе образуется метан, например:



Ацетилениды содержат в своем составе анионы C_2^{2-} и при взаимодействии с водой выделяют ацетилен, например:



Сульфиды металлов ведут себя по-разному. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов растворяются в воде и гидролизуются обратимо (как соли), например:



Сульфиды железа (III), хрома (III), алюминия и некоторые другие гидролизуются необратимо, то есть полностью разлагаются водой, с образованием гидроксида металла и сероводорода, например:



Получение этих сульфидов в водных растворах невозможно; их синтезируют в неводных средах или методом непосредственного взаимодействия металла с серой.

Остальные сульфиды практически нерастворимы в воде и гидролизу не подвержены.

Таким образом, гидролиз солей является сложным процессом, который к одному типу реакций не сводится.

Глава 7. НОВЫЕ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

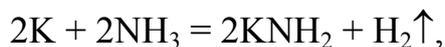
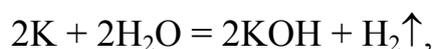
Существуют соединения, которые не содержат H^+ -ионов, но проявляют свойства кислот (например, кислотные оксиды), и вещества, которые не содержат OH^- -ионов, но проявляют свойства оснований (например, аммиак, гидразин, гидроксилламин). Свойства таких соединений ионная теория кислот и оснований не объясняет. Неприменима она и к неводным растворам, которые все шире применяются в химии. Поэтому в 20–30-е годы XX столетия были разработаны новые теории кислот и оснований – сольвосистем, протонная, электронная и другие.

7.1. Теория сольвосистем

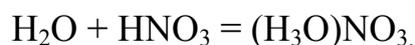
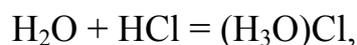
В начале XX века в качестве растворителей стали использовать, кроме воды, жидкий аммиак, жидкий оксид серы (IV), жидкий фтороводород и другие. При этом выявилось сходство процессов собственной диссоциации этих растворителей с диссоциацией воды, например:

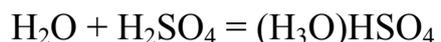


Аналогия просматривается и во многих химических реакциях воды и этих растворителей. Вода взаимодействует со щелочными металлами с образованием основания – соединения, содержащего анион (OH^-), который образуется при диссоциации воды. Другие растворители взаимодействуют со щелочными металлами также с образованием соединений, содержащих анион, образующийся при собственной диссоциации растворителя:

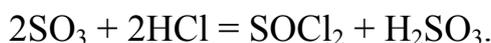
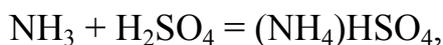


Кислоты в воде содержат катион гидроксония H_3O^+ , который образуется при диссоциации растворителя (воды):

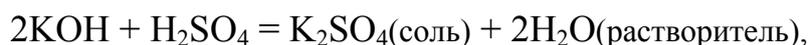




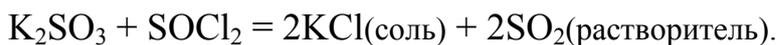
Кислоты в неводных растворителях также содержат катион, который образуется при собственной диссоциации растворителя:



В водных растворах продуктами реакций нейтрализации являются соли и растворитель (вода):



Аналогично, с образованием солей и растворителей протекают реакции нейтрализации в неводных растворителях:



На основании этих аналогий была предложена теория сольвосистем (Е. Франклин, Г. Кэди, Г. Элсей), согласно которой **кислотой является вещество, которое содержит катион, характерный для растворителя, а основанием – вещество, которое содержит анион, характерный для растворителя.**

Теория сольвосистем расширяет рамки ионной теории на другие растворители, но не устраняет недостатков ионной теории.

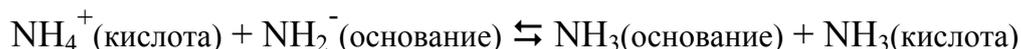
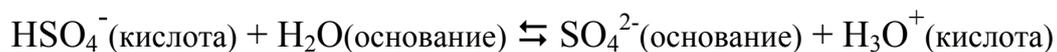
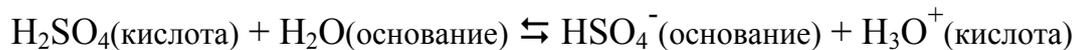
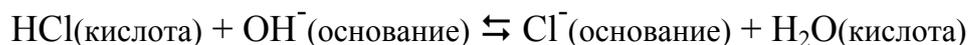
7.2. Протонная теория

Для объяснения основно-кислотных взаимодействий в неводных растворителях широко используется протонная теория, предложенная Дж. Бренстедом (Дания) и Т. Лоури (Англия); её связывают обычно с именем Бренстеда, который разработал количественные закономерности этой теории (1923).

По Бренстеду, **кислотой является реагент, отдающий протон (донор протона), а основанием – принимающий протон (акцептор протона).**

Реакция передачи протона от кислоты к основанию называется *протолитической*. Протолитическая реакция обычно обратима, причем в обратном процессе также передается протон, следовательно продукты

реакции тоже являются по отношению друг к другу кислотой и основанием, *сопряженными* с исходными реагентами, например:



Некоторые вещества, например вода и анионы многоосновных кислот, обладают свойствами и кислот, и оснований. Такие вещества в протонной теории называются *амфолитами*.

Сила кислот в протонной теории характеризуется *константой кислотности*, которая обозначается K_a («acidium» – кислота) или K_k (к – кислота), а сила оснований – константой основности, которая обозначается K_b («base» – основание) или K_o (о – основание). Для водных растворов значения K_k и K_o совпадают со значениями констант диссоциации кислот и оснований. В неводных растворах величины K_k и K_o зависят от свойств растворителя.

В протонной теории все растворители условно разделяются на две группы: апротонные и протонные. Первые (*апротонные*) не содержат в своем составе водорода, не обладают основно-кислотными свойствами и не участвуют в реакциях протолиза. К ним относятся бензол, углеводороды, сероуглерод CS_2 , четыреххлористый углерод CCl_4 и др. Вторые (*протонные*) содержат в своем составе водород, являются участниками реакций протолиза и обладают собственными основно-кислотными свойствами.

Собственная диссоциация протонного растворителя называется *автопротолизом*, а константа равновесия этого процесса – *константой автопротолиза*, которая обозначается K_s («solvent» – растворитель). В табл. 8 приведены значения константы автопротолиза для восьми наиболее распространенных растворителей, из которой видно, что для воды константа автопротолиза – это ионное произведение воды ($1 \cdot 10^{-14}$), у других растворителей константа автопротолиза больше (H_2SO_4 , HF , НСООН , $\text{СН}_3\text{СООН}$, $\text{СН}_3\text{СООН}$) или меньше (NH_3 , $\text{СН}_3\text{ОН}$, $\text{С}_2\text{H}_5\text{ОН}$), чем у воды.

Значения константы автопротолиза некоторых растворителей
при температуре жидкого состояния

Растворитель	Схема автопротолиза	T, °C	K _S
H ₂ SO ₄	2H ₂ SO ₄ ⇌ H ₃ SO ₄ ⁺ + HSO ₄ ⁻	25	3·10 ⁻⁴
HCOOH	2HCOOH ⇌ HCOOH ₂ ⁺ + HCOO ⁻	25	6·10 ⁻⁷
HF	2HF ⇌ H ₂ F ⁺ + F ⁻	25	2,1·10 ⁻¹¹
CH ₃ COOH	2CH ₃ COOH ⇌ CH ₃ COOH ₂ ⁺ + CH ₃ COO ⁻	25	3·10 ⁻¹³
H ₂ O	2H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + OH ⁻	25	1·10 ⁻¹⁴
CH ₃ OH	2CH ₃ OH ⇌ CH ₃ OH ₂ ⁺ + CH ₃ O ⁻	25	5·10 ⁻¹⁷
C ₂ H ₅ OH	2C ₂ H ₅ OH ⇌ C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺ + C ₂ H ₅ O ⁻	25	4·10 ⁻²⁰
NH ₃	2NH ₃ ⇌ NH ₄ ⁺ + NH ₂ ⁻	-33,4	1·10 ⁻²¹

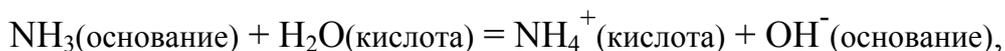
В протонной теории важной характеристикой растворителя является *сродство к протону*, которое определяется энергией, выделяющейся при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше сродство к протону, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

По уменьшению сродства к протону растворители располагаются в следующий ряд: NH₃, N₂H₂, H₂O, C₂H₅OH, HCN, H₂S, CH₃COOH, HCOOH, HF, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄. Растворители с большим сродством к протону (NH₃, N₂H₄) называются *протофильными*; они легко присоединяют протоны. Растворители с незначительным сродством к протону (HNO₃, HClO₄) называются *протогенными*; они легко отдают свои протоны. Растворители со средними значениями сродства к протону способны как присоединять, так и отдавать протоны. Они называются *амфипротонными* или *амфолитами* (H₂O, C₂H₅OH и др.).

В теории Бренстеда протофильные растворители называются *нивелирующими*, а растворители с небольшим сродством к протону называются *дифференцирующими*. Эти названия объясняются особенностями их свойств.

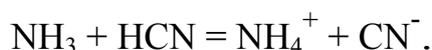
В жидком аммиаке, который обладает наибольшим сродством к протону и относится к протофильным нивелирующим растворителям, любое вещество, которое может отдавать протон, является кислотой.

Например, при растворении воды в жидком аммиаке происходит реакция

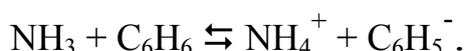
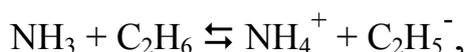
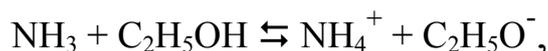


поэтому растворенная в жидком аммиаке вода является сильной кислотой.

Кислоты HCN, HF, H₂S, слабые в водном растворе, в жидком аммиаке являются сильными кислотами:



Даже спирт, углеводороды и бензол в жидком аммиаке становятся кислотами (слабыми, но кислотами!):



Таким образом, в жидком аммиаке кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. Кислоты, сильные в водном растворе, остаются сильными и в жидком аммиаке, а слабые становятся сильными. Следовательно, в жидком аммиаке различия в силе кислот сглаживаются, что обусловлено большим сродством растворителя к протону. Поэтому жидкий аммиак называется нивелирующим растворителем. Нивелирующими являются также гидразин и некоторые другие растворители.

В растворителях с небольшим сродством к протону, например в безводной уксусной кислоте, диссоциация кислот затруднена. Поэтому все кислоты, даже очень сильные (HClO₄, H₂SO₄ и другие), в этом растворителе становятся слабыми и различия их силы проявляются лучше, чем в воде (табл. 9).

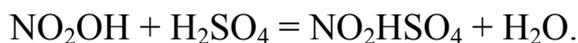
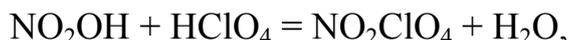
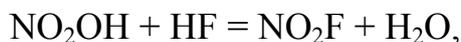
По этой причине уксусная кислота и другие растворители с небольшим сродством к протону, в которых различия в силе кислот проявляются в большей степени, чем в воде, называются дифференцирующими.

Т а б л и ц а 9

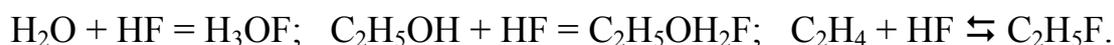
Константы кислотности некоторых кислот
в безводной уксусной кислоте при 20 °С

Кислота	K _к	Кислота	K _к
HCl	1,4·10 ⁻⁹	H ₂ SO ₄	6·10 ⁻⁹
HBr	4·10 ⁻⁷	HClO ₄	1,6·10 ⁻⁶
HNO ₃	4,2·10 ⁻¹⁰		

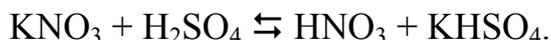
В растворителях с незначительным сродством к протону вещества не могут взаимодействовать как кислоты. Но если в их составе имеется водород, то они ведут себя как основания. Например, в жидком безводном HF, в безводных H₂SO₄ и HClO₄ азотная кислота (HNO₃) является основанием и её формула записывается в виде основания NO₂OH:



В безводном фтороводороде основаниями являются вода, спирты и даже углеводороды:



В неводных растворителях идут процессы *сольволиза*, аналогичные гидролизу в водных растворах. Полнота протекания сольволиза зависит от значения константы автопротолиза растворителя: чем больше K_s, тем в большей степени протекает сольволиз. Например, в водном растворе нитраты не подвергаются гидролизу, а в безводных уксусной и серной кислотах идет интенсивный сольволиз нитратов:



Протонная теория объясняет основно-кислотные свойства значительно большего числа веществ, чем ионная теория; ионная теория кислот и оснований является лишь небольшой частью протонной теории. Но есть такие основно-кислотные реакции, в которых участвуют вещества, не содержащие водорода и в которых не происходит переноса протона от кислоты к основанию. Для объяснения таких реакций используется электронная теория кислот и оснований.

7.3. Электронная теория

В электронной теории (Дж. Льюис, 1923) **основанием** является вещество, поставляющее электронные пары для образования химической связи (**донор электронных пар**), а **кислотой** – вещество, поставляющее свободные орбитали для образования этой связи (**акцептор электронных пар**).

В электронной теории основно-кислотное взаимодействие заключается в образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму. В продуктах этого взаимодействия электронная пара обеспечивает химическую связь между атомами основания и кислоты. Этим основно-кислотная реакция отличается от окислительно-восстановительной, в которой электрон (или несколько электронов) полностью передаются от восстановителя к окислителю.

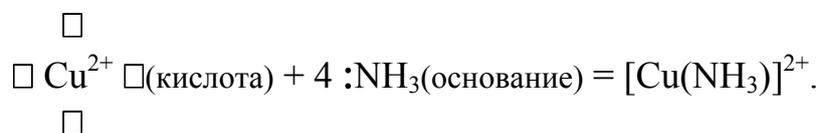
Пример 43. Объяснить с позиций электронной теории следующие взаимодействия: 1) газообразного аммиака с газообразным HCl; 2) жидкого безводного NH₃ с жидким трифторидом бора; 3) воды с триоксидом серы.

Решение: Молекулы NH₃ за счет неподеленной электронной пары у атома азота и молекулы H₂O за счет двух неподеленных электронных пар у атома кислорода могут быть донорами электронных пар. Поэтому в теории Льюиса они являются основаниями. У партнеров по реакциям имеются свободные валентные орбитали у атомов водорода (в HCl), бора (в BF₃) и серы (в SO₃). Поэтому в теории Льюиса они являются кислотами. Взаимодействие данных пар веществ описывается так:



Если основаниями Льюиса являются органические соединения, а кислотами Льюиса – неорганические соединения, то продукты их взаимодействия называются *аддуктами*, например (C₂H₅)₂ОBF₃.

Электронная теория кислот и оснований имеет особо важное значение в химии комплексных соединений. С позиций электронной теории кислот и оснований комплексообразователи являются кислотами Льюиса, а лиганды – основаниями Льюиса. Таким образом, комплексное соединение является результатом кислотно-основной реакции, например:



Электронная теория Льюиса расширяет круг веществ, обладающих свойствами кислот и оснований, и объясняет механизм основно-кислотных реакций строением веществ. Кислоты и основания Льюиса, а также многие аддукты находят применение в химии. Но электронная теория не имеет таких определенных количественных показателей, как

протонная теория Бренстеда. В частности, она не имеет критерия, определяющего силу кислот и оснований Льюиса.

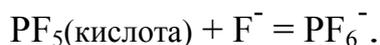
7.4. Теория Усановича

Чаще всего для объяснения кислотных и основных свойств пользуются ионной, протонной и электронной теориями, однако есть еще несколько теорий. Наиболее значительной из них считается теория, предложенная российским химиком М.И. Усановичем (1939), которую одни называют *апротонной теорией*, а другие – *положительно-отрицательной теорией* кислот и оснований.

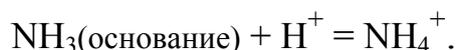
По этой теории кислотой является вещество, способное отдавать катионы, соединяться с анионами или электронами, или нейтрализующее основание с образованием соли. Основание – вещество, способное отдавать анионы или электроны, соединяющиеся с катионами, или нейтрализующие кислоты с образованием соли.

Кислотные или основные свойства соединения в теории Усановича зависят от координационного насыщения его центрального атома.

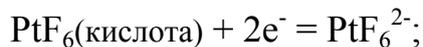
Если центральный атом является катионом или имеет положительную степень окисления, но координационно ненасыщен, то он будет присоединять анион, проявляя свойства кислоты, например:



Если же центральный атом имеет отрицательную степень окисления и координационно ненасыщен, то он будет присоединять катион, проявляя свойства основания, например:



В теории Усановича к кислотам относятся вещества, присоединяющие электроны, то есть окислители, а к основаниям – восстановители, например:



Таким образом, по теории Усановича, окислительно-восстановительные реакции являются частью основно-кислотных. Отмена устоявшейся классификации химических реакций привела к тому, что к теории Усановича химики относятся с некоторым недоверием и она на практике редко используется.

Из новых теорий кислот и оснований в химической практике всё шире используются протонная (Бренстед) и электронная (Льюис) теории, поэтому их основные положения химику необходимо знать.

Кроме этих теорий, полезно знать основные представления теории мягких и жёстких кислот и оснований.

7.5. Теория мягких и жестких кислот и оснований

В теории мягких и жестких кислот и оснований (МЖКО), выдвинутой Пирсоном (1936), классификация молекул, катионов и анионов на кислоты и основания проводится по механизму взаимодействия между ними, типу образующихся при этом химических связей и устойчивости образующихся соединений.

Общим признаком *жестких кислот* является то, что они могут быть только акцепторами электронов. К жестким кислотам относятся ионы H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и ряд других.

Жесткие основания прочно удерживают свои электроны, слабо поляризуются и с трудом окисляются, то есть являются слабыми восстановителями. Жесткими основаниями являются ионы F^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} , молекулы H_2O и NH_3 и другие частицы.

Мягкими кислотами являются ионы и молекулы Cu^+ , Ag^+ , I^+ , Hg_2^{2+} , Br_2 , I_2 , BH_3 и другие, для которых характерны большие размеры и небольшие заряды.

Мягкие основания характеризуются легкой поляризуемостью и являются сильными восстановителями. Мягкими основаниями являются частицы H_2 , H , H^- , I_2 , I^- , S^{2-} , CO и другие.

Двухзарядные катионы d-элементов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.) в теории МЖКО выступают как *промежуточные кислоты*, то есть они обладают свойствами как мягких, так и жестких кислот, а анионы Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и другие – как *промежуточные основания*.

Основная закономерность теории МЖКО состоит в том, что **жёсткие кислоты взаимодействуют и образуют прочные ионные соединения с жёсткими основаниями, а мягкие кислоты взаимодействуют с мягкими основаниями с образованием устойчивых ковалентно-полярных соединений.**

По этой причине большинство d-элементов в природе находятся в составе сульфидов (ZnS, CdS, CuS, Cu₂S, NiS, CoS, HgS и т.д.), алюминий – в составе оксида, гидроксида и силикатов, а щелочные и щелочноземельные металлы – в составе солей (NaCl, KCl, CaCl₂, CaCO₃, MgCO₃ и т.д.).

Теорию МЖКО можно использовать при поиске и исследовании катализаторов. Например, металлы d-элементов VIII группы периодической системы (Pt, Pd, Rh, Ni), как мягкие кислоты, катализируют реакции с участием мягких оснований (H₂, CO).

При взаимодействии с угарным газом CO (мягкое основание) железо (II) выступает в качестве мягкой кислоты и образует более прочное соединение, чем с кислородом (жесткое основание), поэтому угарный газ взаимодействует с гемоглобином крови, содержащим ионы Fe²⁺, и является ядовитым для человека соединением. Аналогичную роль играют ионы тяжелых металлов ртути, свинца и таллия, которые в качестве мягких кислот взаимодействуют с RS-группами (мягкие основания) физиологически важных соединений в организме человека и препятствуют их участию в биохимических процессах.

При классификации соединений на мягкие и жесткие кислоты и основания в теории Пирсона используется энергетическая разница между высшей занятой молекулярной орбиталью основания и низшей свободной молекулярной орбиталью кислоты (энергетическая щель), т.е. понятия квантовой химии, рассмотрение которых выходит за рамки данного пособия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Выполнение лабораторного практикума является обязательным при изучении химии, так как приобретаются навыки научного эксперимента и развивается исследовательский подход к изучению дисциплины.

При проведении лабораторных работ необходимо соблюдать общие правила работы в лаборатории и правила техники безопасности.

1.1. Общие правила работы в химических лабораториях

В лабораторных работах по химии используются едкие, агрессивные и ядовитые вещества. Поэтому любые действия с химическими веществами требуют осторожности и внимания. В то же время необходимо усвоить, что работа в химической лаборатории совершенно безопасна при строгом соблюдении правил и требований техники безопасности. При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать следующие общие правила.

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке.
2. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда уяснены его цель и задачи, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта.
3. Каждая из работ, каждый отдельный опыт должны выполняться тщательно, аккуратно, без торопливости.
4. Необходимо соблюдать все требования, содержащиеся в методических указаниях к лабораторным работам.
5. После использования реактива необходимо сразу ставить его на место, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте и не перепутать реактивы при расстановке их в конце занятия.
6. В лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается принимать пищу, пить и заниматься посторонними делами.
7. После окончания работы нужно вымыть руки.

1.2. Правила техники безопасности

Среди химических реагентов имеются ядовитые вещества, оказывающие токсическое действие на организм человека в целом (мышьяк, сурьма, свинец, ртуть и их соединения, циановодородная кислота и ее соли, галогены, сероводород, аммиак, оксиды азота), и агрессивные вещества, оказывающие локальные воздействия на кожу (кислоты и щелочи). При работе с ними необходимо соблюдать следующие правила по технике безопасности.

1. Все опыты с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, а также нагревание и выпаривание растворов производить только в вытяжном шкафу.

2. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать отверстием в сторону, а не к себе или соседу, так как может произойти выброс жидкости. Прогреть пробирку необходимо по всему объёму содержащегося в ней раствора, а не только снизу.

3. Запах вещества определяют, направляя его пары к себе движением руки, не вдыхая их полной грудью.

4. Работы с кислотами и щелочами проводить так, чтобы реактивы не попадали на одежду, лицо, руки. Наливая раствор в пробирку, ее надо держать на некотором расстоянии от себя.

5. При обращении с неизвестными или недостаточно изученными веществами необходимо проявлять повышенную осторожность.

Ни в коем случае нельзя пробовать вещества на вкус!

6. Необходимо тотчас же убрать все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории. В случае если кислота прольется на пол, ее тут же следует засыпать песком, собрать его и вынести из помещения. Облитое место нужно вымыть раствором соды.

7. Забор ядовитых и едких жидкостей в пипетки производить не ртом, а при помощи резиновой груши.

8. При измельчении сухих щелочей следует надевать предохранительные очки. Брать твердую щелочь только пинцетом или щипцами.

9. Нельзя употреблять для опытов вещества из склянок и банок без этикеток с неразборчивыми надписями.

10. При приготовлении растворов серной кислоты нужно лить ее в воду, а не наоборот, так как вследствие сильного местного разогревания возможно разбрызгивание кислоты.

11. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

12. Металлическая ртуть и ее пары – сильный яд. Поэтому ртуть, пролитая при поломке термометров и других приборов, должна быть тщательно собрана с помощью амальгамированных пластинок из меди или белой жести.

13. При порезах стеклом рану нужно продезинфицировать раствором перманганата калия или спиртом, смазать йодом и перевязать бинтом.

14. После оказания первой помощи пострадавшего необходимо направить к врачу.

15. В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителями, ящиками с песком, асбестовыми одеялами. Необходимо знать, где находятся противопожарные средства и порядок срочной эвакуации из лаборатории при пожаре.

16. В химической лаборатории имеется аптечка. Надо уметь оказывать первую помощь пострадавшим, когда это необходимо (табл. 10).

17. Обо всех «нештатных» ситуациях, при которых могут быть нарушены правила техники безопасности, немедленно сообщать преподавателю.

Т а б л и ц а 10

Правила оказания первой помощи пострадавшим
в химической лаборатории

<i>Происшествие</i>	<i>Первая помощь</i>
ОЖОГИ огнем, паром, горячими предметами	
I-й степени (краснота)	Наложить вату, смоченную этиловым спиртом.
II-й степени (пузыри)	То же. Обработать 5%-м раствором KMnO_4 или 5%-м раствором танина
III-й степени (разрушение тканей)	Покрыть рану стерильной повязкой и вызвать врача
Ожоги кислотами (серной, азотной, фосфорной), хлором или бромом	Промыть ожог большим объёмом воды, затем 5%-м раствором гидрокарбоната натрия
Ожоги щелочами	Промыть обильно водой
Ожоги глаз	При ожоге кислотами промыть 3%-м раствором Na_2CO_3 . При ожоге щелочами применять 2%-й раствор борной кислоты
ОТРАВЛЕНИЯ	
Попадание едких веществ в рот и пищеварительные органы	При попадании кислот пить кашицу из оксида магния. При попадании щелочей пить раствор лимонной кислоты или очень разбавленной уксусной кислоты
Отравление твердыми или жидкими веществами	Вызвать рвоту, выпив 1%-й раствор сульфата меди (II)
Отравление газами	Пострадавшего немедленно вывести на свежий воздух

2. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И НЕКОТОРЫЕ ОПЕРАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКИ

2.1. Весы и взвешивание

Взвешивание – это сравнение массы данного тела с массой другого тела, условно принятой за единицу. Взвешивание проводится при помощи весов, а в качестве тел с массами сравнения пользуются гирями или разновесами. В химических лабораториях обычно используются двухчашечные и одночашечные весы с внутренним расположением гирь, устройством для их установки на одно из плеч коромысла, световой шкалой указателя массы. При взвешивании на таких весах следует соблюдать следующие правила.

1. Нагрузка на чашки весов не должна превышать предельной, указанной для данного типа весов.

2. Взвешиваемый предмет помещается на чашки весов и снимается с чашек только при закрытом арретире.

3. Температура взвешиваемого предмета и температура окружающего воздуха должны быть одинаковыми.

4. Взвешиваемые вещества должны находиться в чистой, сухой таре (бюксы, тигли, часовые стекла и т. д.). Вещества нельзя непосредственно помещать на чашки весов.

5. Дверцы весов во время взвешивания должны быть закрыты.

6. Все взвешивания при выполнении одной работы (одного анализа) производятся на одних и тех же весах.

7. Весы нужно содержать в чистоте. Случайно рассыпанное вещество нужно удалить специальной кисточкой. При неисправности весов следует обращаться к преподавателю или лаборанту.

В настоящее время в химических лабораториях появились новые типы весов – торсионные и электронные.

В торсионных весах масса взвешиваемого вещества определяется по закручиванию плоской пружины внутри корпуса, поэтому никаких разновесов не требуется. Весы компактны и удобны в работе. Несложная последовательность действий при взвешивании на этих весах описана в краткой инструкции, которой следует руководствоваться при работе.

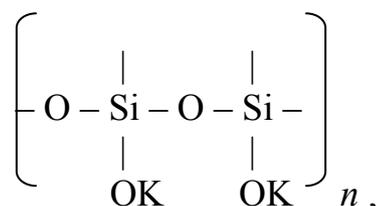
В электронных весах масса вещества определяется по изменению электрофизических свойств соответствующего датчика. Это ещё более удобный в работе прибор: достаточно положить образец на столик весов и записать его показание.

2.2. Прибор рН-метр

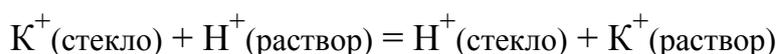
Прибор рН-метр предназначен для определения водородного показателя растворов (рН) и окислительно-восстановительных потенциалов электродов. Действие этого прибора основано на измерении разности потенциалов (ЭДС) двух электродов – измерительного и вспомогательного, помещенных в испытуемый раствор.

В качестве вспомогательного электрода (электрода сравнения) обычно применяется хлорсеребряный электрод.

В качестве измерительного электрода в рН-метре используется стеклянный электрод. Поверхность стекла является твёрдым электролитом, отвечающим формуле:



где К – катионы (Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+). При соприкосновении поверхности стекла с раствором на ней происходит реакция ионного обмена



и устанавливается ионное равновесие. При этом на границе электрода с раствором возникает скачок потенциала, величина которого, согласно уравнению Нернста, зависит от температуры и активности ионов:

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{H}^+),$$

где φ_p – равновесный потенциал электрода; φ^0 – стандартный потенциал электрода; R – молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96484 или округлённо 96500 Кл/моль; $a(\text{H}^+)$ – активность ионов водорода, моль/л.

При работе с рН-метром следует пользоваться приложенной к нему инструкцией.

Правила работы на рН-метре

1. Перед каждым погружением электродов в анализируемый раствор тщательно промойте их дистиллированной водой и удалите с них избыток влаги фильтровальной бумагой.

2. Имеющиеся на приборе переключатели «Виды работ» и «Пределы измерения» установите соответственно в положения «рН» и «1–14».

3. Включите прибор в сеть 220 В. При этом на передней панели прибора загорается контрольная лампочка.

4. Проведите сначала ориентировочное измерение рН раствора, после чего переключите тумблер в положение, соответствующее диапазону измеряемого рН, и проведите точное измерение рН этого же раствора. Запишите результат.

5. После измерения промойте электроды и погрузите их в дистиллированную воду.

2.3. Кондуктометр

Кондуктометр предназначен для определения удельной электрической проводимости раствора. При работе с прибором следует пользоваться приложенной к нему инструкцией.

Правила работы на кондуктометре

1. Налейте в стакан (на $\frac{1}{2}$ его объема) анализируемый раствор и поместите в него измерительный электрод, предварительно осушив его фильтровальной бумагой.

2. Поворотом винта на передней панели прибора подберите такой диапазон для измерения, чтобы стрелка гальванометра отклонилась примерно до середины шкалы.

3. Рассчитайте величину удельной электрической проводимости исследуемого раствора, приняв всю шкалу (50 делений) за электрическую проводимость, указанную диапазоном.

4. Удалите из раствора измерительный электрод и поместите его в стакан с водой.

5. Вылейте анализируемый раствор и ополосните измерительный стакан дистиллированной водой.

2.4. Ареометр

Ареометр – это устройство для измерения плотности жидкостей. Он представляет собой запаянную стеклянную трубку со шкалой и грузом. Шкала градуирована в единицах плотности ($\text{кг}/\text{м}^3$ или г/л). По плотности раствора можно установить массовую долю растворённого вещества.

Для определения плотности ареометр осторожно погружают в приготовленный и налитый в мерный цилиндр раствор так, чтобы уровень жидкости находился в пределах его шкалы. При этом ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Показание шкалы ареометра на уровне

поверхности жидкости отвечает плотности исследуемого раствора с точностью до третьего десятичного знака.

Используя справочные данные (приложение I, таблицы 11 и 12), определяют по плотности массовую долю растворенного вещества в приготовленном растворе. Если измеренное значение плотности раствора не совпадает с табличными данными, то массовую долю приготовленного раствора рассчитывают методом интерполяции.

Метод интерполяции заключается в определении искомой величины между соседними табличными значениями.

Например, необходимо определить массовую долю Na_2CO_3 , соответствующую плотности раствора $1,125 \text{ г/см}^3$. Для этого проводят следующее.

1. В таблице 11 находят соседние с искомой величиной меньшее и большее значение массовой доли и плотности растворов:

меньшее значение $\omega = 11,60\%$, $\rho = 1,120 \text{ г/мл}$;

большее значение $\omega = 13,45\%$, $\rho = 1,140 \text{ г/мл}$.

2. Находят разность между ними: $1,140 - 1,120 = 0,020 \text{ г/мл}$;

$13,45 - 11,60 = 1,85 \%$.

3. Находят разность между значением плотности, определенной по шкале ареометра, и меньшим табличным значением:

$1,125 - 1,120 = 0,005 \text{ г/мл}$.

4. Решают пропорцию: $1,85 \%$ – $0,020 \text{ г/мл}$;

$\Delta\omega \%$ – $0,005 \text{ г/мл}$;

$$\Delta\omega = \frac{1,85 \cdot 0,005}{0,020} = 0,36 \%$$

5. Вычисляют массовую долю карбоната натрия в растворе с плотностью $1,125 \text{ г/см}^3$:

$\omega (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \text{меньшее } \omega + \Delta\omega = 11,60 + 0,36 = 11,95 \%$.

Т а б л и ц а 11

Соотношение плотности (ρ , г/мл) и концентрации (ω , %) раствора Na_2CO_3 при 20°C

ρ	1,000	1,020	1,040	1,060	1,080	1,100	1,120	1,140	1,180
ω	0,19	2,10	4,03	5,95	7,85	9,75	11,60	13,45	16,87

С помощью ареометра концентрацию раствора определяют приблизительно. Более точно концентрация растворов определяется методами аналитической химии, например методом титрования.

2.5. Титрование

Титрование – один из методов точного определения концентрации, основанный на измерении объемов растворов, вступающих в реакцию веществ. Это метод количественного химического анализа, который заключается в прибавлении раствора с известной концентрацией вещества (*рабочего раствора* или *титранта*) к точно измеренному объему анализируемого раствора. В зависимости от типа реакции, лежащей в основе процесса титрования, различают кислотно-основное, окислительно-восстановительное титрование и др.

При подготовке к титрованию закрепленную в штативе бюретку наполняют до нулевой отметки рабочим раствором; при этом обязательно заполняют раствором кончик бюретки.

Пипеткой отбирают точный объем раствора, концентрацию которого надо определить, и переносят его в коническую колбу. Если конец титрования определяют по индикатору, то в колбу добавляют 1–2 капли индикатора.

Титрование проводят на фоне белого листа бумаги. В процессе титрования рабочий раствор по каплям из бюретки добавляют в колбу с анализируемым раствором, который непрерывно перемешивают. Конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора.

Зная объёмы обоих растворов и концентрацию одного из них, по закону эквивалентов рассчитывают концентрацию другого раствора.

3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Любой эксперимент представляет собой основанное на опыте (*эмпирическое*) исследование. В результате эксперимента получают как качественные, так и количественные данные.

Качественные данные (изменение цвета или температуры, образование или растворение осадка и т.п.) приводят к новым выводам или могут подтверждать ранее установленные научные теории.

Количественные данные получают в виде чисел, показывающих, как изменяются какие-либо свойства вещества при изменении внешних условий. Например, как изменяется растворимость при повышении температуры, как изменяется рН раствора при увеличении или уменьшении концентрации соли и т. д. Количественные экспериментальные данные

после математической обработки представляются в виде таблиц или графиков или выражаются формулами.

Целью большинства исследований данного практикума является измерение какой-либо величины, и только немногие задачи требуют качественных наблюдений.

Каждое измерение сопряжено с некоторой ошибкой и при определении какой-либо величины (например, рН, электропроводности) необходимо знать точность определения. Это часто бывает не менее важной и трудной задачей, чем осуществление самого определения.

Когда говорят о точности определения, то имеют в виду собирательное понятие, включающее две количественные характеристики – воспроизводимость и правильность. *Воспроизводимость* характеризует степень близости друг к другу результатов единичных определений. *Правильность* характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины.

Заметим, что под измеряемой величиной в химическом анализе можно понимать как количество компонента, так и *аналитический сигнал* – физическую величину, функционально связанную с содержанием компонента (например, величина рН, электропроводности, окислительно-восстановительного потенциала).

Отклонение результата анализа (среднего значения из n определений) от истинного содержания определяемого компонента называют *погрешностью определения*. Понятие «погрешность» – довольно сложное, существует несколько подходов к классификации погрешностей.

3.1. Классификация погрешностей

По характеру причин, вызывающих погрешности, их подразделяют на систематические и случайные. Не исключены также грубые погрешности (промахи).

Систематические погрешности – это погрешности, вызываемые постоянно действующей причиной, постоянные во всех измерениях. Они могут быть выявлены и устранены. Для выявления такого типа погрешности часто бывает необходимо одно и то же явление изучать различными методами. Систематические погрешности, обнаруживаемые одним методом и не устраняемые другими известными методами, могут быть обусловлены прежде неизвестным явлением и иногда могут привести к открытию и созданию новой теории. Оценить численно величину систематической погрешности можно лишь с точностью, лимитируемой случайными погрешностями анализа.

Случайные погрешности – это погрешности, хаотически меняющиеся от измерения к измерению, причины которых достоверно неизвестны. Это могут быть изменения условий опыта, ошибка при записи показаний приборов, неумение обращаться с мерной посудой или весами и т.д.

Например, при измерении объема жидкости в мерной бюретке надо соблюдать определенные правила: объем прозрачной жидкости, смачивающей стекло, отмеряется по нижнему краю мениска (рис. 8а), а непрозрачной – по месту соприкосновения жидкости со стеклом (рис. 8б). Случайной ошибкой здесь может быть так называемая *ошибка параллакса*. Глаза экспериментатора должны быть расположены на одном уровне с уровнем мениска жидкости. При другом положении глаз можно получить либо заниженные, либо завышенные значения измеряемой величины.

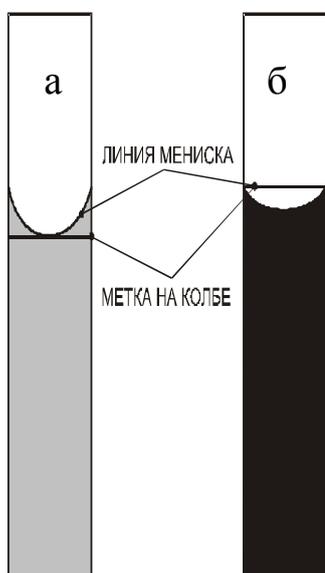


Рис. 8. Измерение объема прозрачной (а) и непрозрачной (б) жидкости

Величина случайной погрешности может быть оценена с применением методов математической статистики.

Деление погрешностей на систематические и случайные условно. Систематические погрешности одной выборки результатов при рассмотрении большого числа данных могут переходить в случайные. Например, систематическая погрешность, обусловленная неправильными показаниями прибора (сбита шкала), при измерении аналитического сигнала в разных лабораториях и на разных приборах (на каждом из которых шкала сбита по-своему) переходит в случайную.

Промах – это резко искажающая результат анализа и обычно легко обнаруживаемая погрешность, вызванная, как правило, небрежностью исследователя.

По способу вычисления погрешность эксперимента может быть абсолютной и относительной.

Абсолютная погрешность (η) равна разности между средним из измеренных значений величины χ и истинным значением $\chi_{\text{ист}}$ этой величины:

$$\eta = \pm \left| \chi - \chi_{\text{ист}} \right|.$$

Относительная погрешность обычно выражается в процентах:

$$\eta_{\text{отн}} = \pm \left| \frac{\chi - \chi_{\text{ист}}}{\chi_{\text{ист}}} \right| \cdot 100 \ %.$$

Для правильной обработки результатов эксперимента и получения надежных выводов необходимо ознакомиться с методикой оценки погрешности эксперимента.

3.2. Обработка результатов эксперимента методами математической статистики

Перед обработкой результатов эксперимента необходимо выявить систематические погрешности и промахи и исключить их из числа рассматриваемых результатов. Следует иметь в виду, что единственным и вполне надежным методом их выявления является детальное рассмотрение условий эксперимента, позволяющее исключить те наблюдения, при которых были нарушены требования методики проведения эксперимента. После этого оставшиеся данные обрабатываются с применением методов математической статистики.

Наиболее вероятным значением измеряемой величины является её среднеарифметическое значение χ . Чем больше число повторных измерений, тем больше среднеарифметическое значение совпадает с истинным. Поэтому для выборки из n результатов сначала рассчитывают среднеарифметическое значение определяемой величины:

$$\chi = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots + \chi_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \chi_i.$$

Для характеристики рассеяния результатов (относительно среднего) вычисляют стандартное отклонение (s) и относительное стандартное отклонение (s_r):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\Delta\chi)^2}{n-1}}, \quad s_r = \frac{s}{\chi}.$$

Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и определяемая величина, относительное стандартное отклонение является безразмерной величиной. Эти величины характеризуют воспроизводимость результатов определения.

При обработке результатов эксперимента исследователя интересует интервал, в который результат измерения или анализа при имеющейся выборке (n) попадает с заданной вероятностью (P). Величина P (*доверительная вероятность*) показывает вероятность попадания случайной величины в заданный интервал. Доверительную вероятность обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от характера решаемой задачи её можно полагать равной 0,90, 0,99 или какой-либо другой величине. Например, при $P = 0,95$ вероятность попадания случайной величины в заданный интервал составляет 95 %.

При обработке небольших выборок экспериментальных данных ($n < 20$) доверительный интервал измеряемой величины для заданной доверительной вероятности (при отсутствии систематической погрешности в этом интервале) рассчитывается по формуле:

$$\delta = \pm \frac{t_p \cdot s}{\sqrt{n}},$$

где s – стандартное отклонение измеряемой величины, рассчитанное для выборочной совокупности из n данных, t_p – коэффициент Стьюдента, определяемый по таблице (при $P = 0,95$):

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_p	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26

Доверительный интервал характеризует как воспроизводимость результатов химического анализа, так и правильность, если известно истинное значение $\chi_{ист}$.

3.3. Пример расчета погрешности опыта

При определении жесткости воды разными студентами были получены следующие результаты: 12,12; 12,10; 12,54; 12,11 и 12,03 ммоль/л. Расхождения могут быть объяснены неточным измерением объема анализируемой воды пипеткой, неверным отсчетом объема в бюретке, неточным фиксированием точки эквивалентности при титровании – это случайные ошибки. К систематическим ошибкам в данном эксперименте можно отнести неправильную градуировку бюретки, ошибку в приготовлении титранта и другие.

При детальном рассмотрении результатов видно, что один из них (третий) значительно отличается явно завышенным значением. Необходимо тщательно проанализировать методику эксперимента, чтобы выявить и устранить причину появления этого результата. Но в данной серии экспериментов этот результат следует отбросить и расчет погрешности произвести с оставшимися результатами.

Сначала вычисляем среднее значение определяемой величины:

$$\chi = 1/4 \cdot (12,12 + 12,10 + 12,11 + 12,03) = 12,09.$$

Затем вычисляем ошибки отдельных измерений:

$$\Delta\chi_1 = 12,12 - 12,18 = -0,06;$$

$$\Delta\chi_2 = 12,10 - 12,18 = -0,08;$$

$$\Delta\chi_3 = 12,11 - 12,18 = -0,07;$$

$$\Delta\chi_4 = 12,03 - 12,18 = -0,15.$$

Стандартное отклонение равно:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\Delta\chi)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,06^2 + 0,08^2 + 0,07^2 + 0,15^2}{3}} = \sqrt{\frac{0,0374}{3}} = 0,112 \text{ ммоль/л.}$$

Вычисляем доверительный интервал измеряемой величины при вероятности $P = 0,95$:

$$\delta = \pm \frac{t_p \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 0,112}{2} = 0,18 \text{ ммоль/л.}$$

Следовательно, в данном эксперименте наиболее вероятное значение определяемой величины составляет:

$$\chi = (12,09 \pm 0,18) \text{ ммоль/л.}$$

Обработанные данные можно представить в виде таблицы:

χ_i	n	$\Delta\chi$	s	$\delta = \pm \frac{t_p \cdot s}{\sqrt{n}}$	χ
12,12	4	-0,06	0,112	0,18	12,09 ± 0,18
12,10		-0,08			
12,11		-0,07			
12,03		-0,15			

3.4. Оформление отчета

При выполнении лабораторной работы каждый студент пишет отчет о работе. Записи надо вести так, чтобы они кратко и логично описывали работу, используемые приборы и реактивы. В отчете должно быть отражено следующее.

1. Название работы и дата ее выполнения.
2. Цель работы в целом и каждого отдельного опыта.
3. Схема установки и ее описание.
4. Порядок выполнения работы (ход работы).
5. Таблица экспериментальных данных.
6. Вычисление искомой величины.
7. Расчет ошибки опыта.
8. Выводы.

Лабораторная работа 1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА КАРБОНАТА НАТРИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Цель работы: 1) приобретение навыков приготовления раствора из сухой соли и из более концентрированного раствора;
2) освоение методик титрования раствора и определения водородного показателя среды;
3) ознакомление со свойствами раствора Na_2CO_3 , связанными с его гидролизом и протеканием ионообменных реакций.

Опыт 1. Приготовление раствора из сухой соли

Самый простой способ приготовления раствора – растворением навески сухой соли в воде.

Порядок выполнения опыта

1. Получите у преподавателя задание и рассчитайте, сколько сухой соли и воды потребуется для приготовления 250 мл раствора Na_2CO_3 заданной концентрации. Расчет предъявите преподавателю для проверки.
2. Взвесьте на имеющихся в лаборатории весах необходимую массу соли с точностью до 0,01 г и через воронку перенесите в коническую колбу на 300 мл.
3. Отмерьте мерным цилиндром необходимый объем воды и через воронку (для смывания остатков соли на поверхности стекла) постепенно приливайте её в колбу с навеской соли. Промыв воронку, выньте её

из колбы, а оставшуюся воду перелейте из цилиндра в колбу, постоянно перемешивая раствор плавным круговым движением колбы.

4. Приготовленный раствор из конической колбы перелейте в стеклянный цилиндр и измерьте ареометром его плотность. Запишите результат измерения.

5. Используя справочные данные (табл. 11), определите по плотности массовую долю карбоната натрия в приготовленном растворе. В случае необходимости используйте метод интерполяции. Имейте в виду, что с помощью ареометра концентрация раствора определяется приблизительно. Более точно концентрация приготовленного раствора будет определена в опыте 3 методом кислотно-основного титрования.

6. Рассчитайте молярную концентрацию (C_M), титр (Т) и моляльность (C_m) приготовленного раствора Na_2CO_3 . Исходя из реакции



рассчитайте также молярную концентрацию эквивалента ($C_{\text{эк}}$).

Результаты вычислений занесите в таблицу:

Масса, г		Концентрация приготовленного раствора			
соли	воды	C_M	$C_{\text{эк}}$	Т	C_m

7. Установите разность экспериментально определенной массовой доли приготовленного раствора по сравнению с заданной. Рассчитайте погрешность, допущенную при приготовлении раствора, и укажите причину ее появления.

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{|\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{оп}} - \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{зад}}|}{\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{зад}}} \cdot 100 \%$$

8. Приготовленный раствор сохраните для следующих опытов.

Опыт 2. Приготовление раствора методом разбавления

Растворы заданной концентрации можно приготавливать разбавлением точно измеренного объема более концентрированных растворов.

Порядок выполнения опыта

1. Получите у преподавателя задание. Для разбавления используйте раствор карбоната натрия, приготовленный в опыте 1. Рассчитайте объем воды и исходного раствора для приготовления 100 мл в 10 раз менее концентрированного раствора. Расчет предъявите преподавателю для проверки.

2. Отмерьте мерным цилиндром рассчитанный объем исходного раствора и перенесите его через воронку в мерную колбу на 100 мл.

3. Содержимое колбы разбавьте дистиллированной водой до метки. Внимание! Когда уровень жидкости будет ниже метки колбы на 0,5 см, воду следует добавлять по каплям из капельницы до тех пор, пока нижний уровень линии мениска не коснется метки на колбе.

4. Приготовленный раствор закройте пробкой и тщательно перемешайте многократным опрокидыванием колбы.

5. Приготовьте такой же объем в 100 раз менее концентрированного раствора. Для этого раствор, приготовленный по п.п. 1–4, разбавьте в 10 раз по той же методике.

6. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента разбавленных растворов Na_2CO_3 . Приготовленные растворы сохраните для следующих опытов.

Опыт 3. Определение концентрации раствора титрованием

Для точного определения концентрации приготовленных в опыте 2 растворов применяется метод кислотно-основного титрования с использованием в качестве рабочего раствора соляной или азотной кислоты. При этом в растворе протекает реакция



Поскольку химическая реакция в растворе между кислотой и карбонатом натрия протекает без изменения окраски, рекомендуется использовать индикатор *метиловый оранжевый*. В процессе титрования при прибавлении кислоты к титруемому раствору этот индикатор остается желтым вплоть до того момента, когда весь Na_2CO_3 окажется превращенным в H_2CO_3 . Первая капля «лишней» кислоты изменяет цвет индикатора с желтого на красный. Таким образом, изменение цвета индикатора в растворе будет свидетельствовать о том, что затраченное в реакции количество кислоты эквивалентно количеству определяемого Na_2CO_3 . Этот момент называется *точкой эквивалентности*. Значение рН насыщенного раствора H_2CO_3 (≈ 4) совпадает с областью перехода рН метилового оранжевого (гл. 3, табл. 5).

Порядок выполнения опыта

1. Налейте в одну пробирку на $\frac{1}{3}$ объема рабочий раствор кислоты, которым будет производиться титрование, в другую – такой же объем приготовленного в опыте 2 (п. 1–4) раствора Na_2CO_3 . В обе пробирки внесите по 2 капли индикатора метилового оранжевого. Отметьте цвет

индикатора в кислой и щелочной среде. Объясните, почему раствор карбоната натрия имеет щелочную среду. Напишите уравнение его гидролиза в молекулярном и в ионном виде.

2. Подготовьте к работе мерную бюретку, закрепленную в штативе. Для этого заполните её 0,1 н. раствором кислоты. Кончик бюретки также должен быть заполнен раствором кислоты.

3. В три конических колбы мерной пипеткой внесите по 10 мл приготовленного раствора Na_2CO_3 (опыт 2, п.п. 1–4). Пипетку предварительно ополосните исследуемым раствором (первый набор раствора пипеткой слейте в раковину или в стакан для слива).

4. Добавьте в колбы по 2 капли индикатора метилового оранжевого.

5. В колбу с раствором карбоната натрия из бюретки сначала небольшими порциями (по 0,5 мл), а к концу титрования по каплям приливайте кислоту до изменения окраски индикатора. Раствор во время титрования следует все время перемешивать. Как только индикатор изменит цвет, добавление кислоты следует прекратить.

6. По делениям на мерной бюретке определите объем кислоты (с точностью до 0,1 мл), использованной на титрование, и запишите результат в таблицу.

7. Повторите титрование еще 2 раза. Каждый опыт начинайте, устанавливая нулевой уровень рабочего раствора кислоты в бюретке. Для получения более точных результатов последние порции кислоты из бюретки прибавляйте по каплям. Изменение окраски индикатора от одной капли кислоты является показателем конца реакции. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга более чем на 0,1 мл. Если результаты отличаются более чем на 0,1 мл, проведите дополнительные опыты. Данные опытов внесите в таблицу:

№ опыта	Объем раствора Na_2CO_3 , мл	Объем кислоты, израсходованный на титрование, мл	Среднее значение объема кислоты, мл
1.			
2.			
3.			

8. По среднему значению объема кислоты, использованной на титрование, рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора карбоната натрия по закону эквивалентов для растворов:

$$V(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{HCl}),$$

где V – объемы растворов, $C_{\text{эк}}$ – их эквивалентные концентрации.

9. Сопоставьте определенное титрованием значение концентрации раствора Na_2CO_3 с заданным. Определите погрешность приготовления раствора:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{|C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{оп}} - C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{зад}}|}{C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{зад}}} \cdot 100 \%$$

Сделайте вывод о возможных причинах погрешности опыта.

10. Действуя аналогично п.п. 1–9, установите титрованием концентрацию раствора Na_2CO_3 , приготовленного в опыте 2 (п. 5), используя при этом в качестве титранта сантинормальный (0,01 н.) раствор соляной или азотной кислоты.

11. Запишите результаты титрования в такую же таблицу, рассчитайте погрешность и сделайте вывод.

Опыт 4. Определение водородного показателя раствора

Водородный показатель (рН) растворов определяется с помощью индикаторной бумаги (метод *визуального колориметрирования*) и с помощью рН-метра.

4.1. Определение водородного показателя с помощью индикаторной бумаги

Порядок выполнения опыта

1. Две капли раствора карбоната натрия, приготовленного в опыте 1, нанесите пипеткой на универсальную индикаторную бумагу.

2. Быстро сравните окраску еще мокрого пятна на индикаторной бумаге с цветной шкалой и выберите на ней оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна. Сделайте вывод о значении рН и укажите среду исследуемого раствора.

3. Согласно предварительному измерению, выберите индикаторную бумагу для более узкого интервала рН. Повторите измерение рН с использованием этой индикаторной бумаги.

4. Сделайте вывод об уточненном значении рН исследуемого раствора.

4.2. Определение водородного показателя с помощью рН-метра

Измерьте рН раствора, приготовленного в опыте 1, с помощью рН-метра (см раздел «Измерительные приборы и некоторые операции химической лабораторной практики»). Запишите результат измерения.

Опыт 5. Гидролиз карбоната натрия

Как известно (теор. разд., гл. 6), гидролизом называются обменные химические реакции, протекающие с участием воды. Признаком гидролиза является изменение нейтральной среды раствора на кислотную или щелочную.

Гидролиз карбоната натрия целесообразно изучать, измеряя водородный показатель его растворов с помощью визуального колориметрирования и рН-метра.

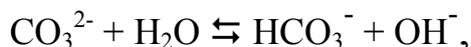
5.1. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли. Определение константы и степени гидролиза

Порядок выполнения опыта

1. Определите водородный показатель приготовленных в опыте 2 растворов карбоната натрия с помощью рН-метра. Запишите экспериментально найденные значения рН растворов.

2. По найденным значениям рН вычислите константу гидролиза карбоната натрия, руководствуясь следующими соображениями.

Гидролиз карбоната натрия протекает по уравнению:



следовательно, выражение константы гидролиза ($K_{\text{г}}$) имеет вид:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

В числителе и знаменателе этого выражения стоят равновесные молярные концентрации ионов. Из уравнения гидролиза видно, что равновесные концентрации ионов HCO_3^- и OH^- равны. Вследствие практически полной диссоциации соли в растворе при небольших значениях степени гидролиза равновесная концентрация CO_3^{2-} -иона мало отличается от начальной, и можно принять, что $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{равн}} = C$. Следовательно, для расчета константы гидролиза можно использовать выражение:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C},$$

где $[\text{OH}^-]$ – равновесная концентрация ионов в растворе; C – молярная концентрация карбоната натрия.

По значениям рН растворов карбоната натрия, установленным экспериментально (п. 1), вычислите концентрацию ионов H^+ :

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

Концентрацию OH^- -ионов вычислите из ионного произведения воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Подставляя найденные значения концентраций OH^- -ионов в выражение для константы гидролиза, получите расчетные значения константы гидролиза Na_2CO_3 в исследуемых растворах. Вы знаете, что они должны быть одинаковыми, так как константа гидролиза соли не зависит от концентрации её раствора.

Степень гидролиза α_r связана с константой гидролиза K_r и молярной концентрацией C законом разбавления Оствальда:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C}}.$$

Вычислите по этой формуле степень гидролиза Na_2CO_3 в исследуемых растворах. Сделайте вывод о влиянии концентрации соли (разбавления раствора) на значение степени гидролиза карбоната натрия при неизменной температуре. Объясните, почему гидролиз протекает в основном по первой ступени.

Сравните вычисленное по опытным данным значение константы гидролиза с теоретической величиной. При вычислении теоретической величины по формуле

$$K_r = K_w/K_2$$

имейте в виду, что значения констант диссоциации H_2CO_3 при 25°C по первой и второй ступеням равны $4,45 \cdot 10^{-7}$ (K_1) и $4,8 \cdot 10^{-11}$ (K_2).

5.2. Влияние температуры на степень гидролиза

Порядок выполнения опыта

1. Налейте в пробирку раствор карбоната натрия, приготовленный в опыте 1, и проведите измерение рН раствора с помощью индикаторной бумаги (см. 4.1).

2. Нагрейте раствор до кипения и повторите измерение рН горячего раствора. Сравните результаты измерения рН раствора до и после нагревания. В каком направлении смещается равновесие гидролиза?

3. Охладите раствор до комнатной температуры и измерьте pH охлажденного раствора. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза?
4. Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза. Исследуемый в опыте раствор из пробирки вылейте в раковину.

5.3. Влияние состава солей на степень их гидролиза

Порядок выполнения опыта

1. Приготовьте для исследования раствор Na_2CO_3 (опыт 1) и одно-нормальные растворы карбоната аммония и сульфита натрия.
2. Проведите измерение pH раствора Na_2SO_3 с помощью pH-метра (см. 4.2) и запишите результат опыта. Сравните значения pH растворов Na_2CO_3 (опыт 4.2) и Na_2SO_3 .
3. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза этих солей по первой ступени. В каком растворе концентрация OH^- -ионов более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Какой анион обладает большей поляризуемостью?
4. Вычислите значение pH раствора Na_2SO_3 , используя значения констант диссоциации H_2SO_3 при 25°C : $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$.
5. Проведите измерение водородного показателя раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с помощью pH-метра и запишите результат опыта. Сравните значения pH растворов Na_2CO_3 (опыт 4.2) и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
6. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза солей. Рассчитайте pH обоих растворов. Сделайте вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень гидролиза этой соли (константа диссоциации гидроксида аммония при 25°C равна $1,79 \cdot 10^{-5}$).

Опыт 6. Ионообменные реакции в растворе карбоната натрия

6.1. Получение углекислого газа

В пробирку поместите микрошпатель сухой соли Na_2CO_3 и две-три капли 1 н. соляной кислоты. Что наблюдается в растворе? Напишите уравнение реакции в ионном и молекулярном виде.

6.2. Получение и растворение малорастворимых веществ

Порядок выполнения опыта

1. В одну пробирку налейте 5–6 капель соли магния, во вторую – столько же соли цинка, в третью – соли свинца (II). Во все пробирки добавьте раствор Na_2CO_3 , приготовленный в опыте 1. Что наблюдается в растворе?

2. Напишите уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.
3. Запишите условия выпадения осадков, используя значения произведений растворимости карбонатов магния ($2,1 \cdot 10^{-5}$), свинца ($7,5 \cdot 10^{-14}$) и цинка ($1,5 \cdot 10^{-11}$).
4. Полученные осадки разделите пополам. К одной части добавьте концентрированный раствор соляной кислоты, размешайте содержимое пробирок стеклянной палочкой. В каком случае осадок быстро растворяется? Осадки каких веществ практически не растворяются?
5. Напишите уравнения реакций растворения осадков в соляной кислоте. Объясните причину растворения осадков, сравнив значения произведений растворимости карбонатов металлов и констант диссоциации угольной кислоты ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$). Значение какой константы диссоциации определяет равновесие ионов в растворе?
6. К другой части осадков прибавьте концентрированный раствор гидроксида натрия. Напишите уравнения реакций растворения осадков в гидроксиде натрия. Имейте в виду, что при взаимодействии карбоната цинка с гидроксидом натрия в растворе образуется комплексное соединение тетрагидрозоцинкат натрия ($K_n = 3,6 \cdot 10^{-16}$).
7. Сравните значения произведений растворимости карбонатов с произведениями растворимости гидроксидов магния и свинца и константой нестойкости комплекса и объясните протекание реакций.

Лабораторная работа 2

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА АММОНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

- Цель работы:* 1) приобретение навыков приготовления раствора из сухой соли и из более концентрированного раствора;
- 2) освоение методик титрования раствора NH_4Cl и определения водородного показателя среды;
- 3) изучение свойств раствора NH_4Cl , связанных с его гидролизом и протеканием ионообменных реакций.

Опыт 1. Приготовление раствора из сухой соли

Раствор можно приготовить растворением навески сухой соли в воде.

Порядок выполнения опыта

1. Получите у преподавателя задание и рассчитайте, сколько сухой соли и воды потребуется для приготовления 250 мл раствора NH_4Cl заданной концентрации. Расчет предъявите преподавателю для проверки.

2. Взвесьте необходимое количество соли на имеющихся в лаборатории весах с точностью до 0,01 г и через воронку перенесите соль в коническую колбу на 300 мл.

3. Отмерьте мерным цилиндром необходимый объем воды и через воронку постепенно приливайте её в колбу с навеской соли. Промыв воронку водой, выньте её из колбы, а оставшуюся воду из цилиндра перелейте в колбу, перемешивая раствор плавным круговым движением колбы.

4. Приготовленный раствор из конической колбы перелейте в стеклянный цилиндр и измерьте ареометром его плотность (см. раздел «Измерительные приборы и некоторые операции химической лабораторной практики»). Запишите результат измерения.

5. Используя справочные данные (табл. 12) и метод интерполяции, по измеренному значению плотности раствора определите массовую долю NH_4Cl в приготовленном растворе. Имейте в виду, что полученное значение ориентировочно. Более точно концентрация приготовленного раствора определяется методом кислотно-основного титрования (опыт 3).

Т а б л и ц а 12

Соотношение плотности (ρ , г/мл) и концентрации (ω ,%) раствора NH_4Cl при 20⁰С

ρ	1,001	1,005	1,010	1,017	1,028	1,034	1,046	1,057	1,062	1,072
ω	1	2	4	6	10	12	16	20	22	26

6. Установите расхождение экспериментально определенной массовой доли приготовленного раствора по сравнению с заданной. Рассчитайте погрешность, допущенную при приготовлении раствора:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{|\omega(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{опытн.}} - \omega(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{задан.}}|}{\omega(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{задан.}}} \cdot 100 (\%).$$

В выводе укажите причины погрешности.

7. Вычислите молярную концентрацию (C_M), титр (Т) и моляльность (C_m) приготовленного раствора NH_4Cl . Исходя из реакции



рассчитайте также молярную концентрацию эквивалента ($C_{\text{эк}}$).

Результаты опыта занесите в таблицу:

Масса, г		Концентрация приготовленного раствора			
соли	воды	C_M	$C_{\text{эк}}$	Т	C_m

8. Приготовленный раствор сохраните для следующих опытов.

Опыт 2. Приготовление раствора методом разбавления

Раствор соли заданной концентрации можно приготовить разбавлением более концентрированного раствора.

Порядок выполнения опыта

1. Для разбавления используйте в качестве исходного раствор NH_4Cl , приготовленный в опыте 1. Рассчитайте объем воды и исходного раствора NH_4Cl для приготовления 100 мл в 10 раз менее концентрированного раствора. Расчет предъявите преподавателю для проверки.

2. Отмерьте цилиндром рассчитанный объем исходного раствора NH_4Cl и перенесите его через воронку в мерную колбу.

3. Содержимое колбы разбавьте дистиллированной водой. Внимание! Когда уровень жидкости будет ниже метки колбы на 0,5 см, воду следует добавлять по каплям из капельницы до тех пор, пока нижний уровень линии мениска не коснется метки на колбе.

4. Приготовленный раствор закройте пробкой и тщательно перемешайте.

5. Аналогично приготовьте такой же объем в 10 раз менее концентрированного раствора. Для разбавления используйте раствор NH_4Cl , приготовленный по п.п. 1–4.

6. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента приготовленных разбавлением растворов NH_4Cl . Приготовленные растворы сохраните для следующих опытов.

Опыт 3. Определение концентрации раствора титрованием

Для точного определения концентрации приготовленных в опыте 2 растворов NH_4Cl можно использовать кислотно-основное титрование раствором щелочи. При этом в растворе протекает реакция:



Поскольку реакция в растворе между веществами протекает без изменения окраски, следить за её ходом целесообразно с помощью фенолфталеина. В процессе титрования при прибавлении щелочи к раствору хлорида аммония этот индикатор приобретет малиновую окраску в тот момент, когда NH_4Cl окажется превращенным в NH_4OH . Изменение цвета индикатора в растворе свидетельствует о том, что затраченное в реакции количество щелочи эквивалентно количеству определяемого NH_4Cl (точка эквивалентности). Значение рН насыщенного раствора NH_4OH (≈ 8) совпадает с областью перехода рН фенолфталеина (табл. 5).

Порядок выполнения опыта

1. Налейте в одну пробирку (на $\frac{1}{3}$ её объема) раствор щелочи для титрования, в другую – такой же объем приготовленного в опыте 2 раствора NH_4Cl . В обе пробирки внесите по 2 капли индикатора фенолфталеина. Отметьте цвет индикатора в кислой и щелочной среде. Объясните, почему раствор хлорида аммония имеет кислую среду. Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида аммония.

2. Подготовьте к работе мерную бюретку, закрепленную в штативе. Для этого заполните ее 0,1 н. раствором щелочи.

3. В три конических колбы мерной пипеткой внесите по 10 мл приготовленного раствора хлорида аммония. Пипетку предварительно ополосните исследуемым раствором.

4. Добавьте в колбы с исследуемыми растворами по 2 капли индикатора фенолфталеина.

5. Из бюретки небольшими порциями (по 0,5 мл) приливайте рабочий раствор щелочи в колбу с NH_4Cl до появления окраски индикатора. Раствор во время опыта следует все время перемешивать. Как только появится малиновое окрашивание индикатора, добавление щелочи следует прекратить.

6. Запишите объем щелочи, израсходованный на титрование.

7. Повторите титрование еще 2 раза. Каждый опыт начинайте, устанавливая нулевой уровень рабочего раствора щелочи в бюретке. Для получения более точных результатов последние порции (0,5–0,7 мл) щелочи из бюретки прибавляйте по каплям. Появление окраски индикатора от одной капли щелочи является показателем конца реакции. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга более чем на 0,1 мл. Если результаты отличаются более чем на 0,1 мл, проведите дополнительные опыты. Данные опыта запишите в таблицу:

№ опыта	Объем раствора NH_4Cl , мл	Объем щелочи, израсходованный на титрование, мл	Среднее значение объема щелочи, мл
1.			
2.			
3.			

8. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида аммония по закону эквивалентов для растворов:

$$C_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{Cl}) V(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{эк}}(\text{щелочи}) V(\text{щелочи}),$$

где V – объем раствора, $C_{\text{эк}}$ – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора щелочи.

9. Определите погрешность приготовления раствора по формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{|C_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{опытн.}} - C_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{задан.}}|}{C_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{Cl})} \cdot 100 (\%)$$

Сделайте вывод о возможных причинах погрешности приготовления раствора.

10. Аналогично п. 1–10 установите точную концентрацию раствора NH_4Cl , приготовленного в опыте 2 (п. 5), используя для титрования 0,01 н. раствор щелочи. Результаты запишите и обработайте аналогично.

Опыт 4. Определение водородного показателя раствора

4.1. Определение с помощью индикаторной бумаги

Порядок выполнения опыта

1. Пипеткой перенесите 2–3 капли раствора NH_4Cl , приготовленного в опыте 1, на универсальную индикаторную бумагу.

2. Быстро сравните окраску еще мокрого пятна на индикаторной бумаге с цветной шкалой и выберите на ней оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна. Сделайте вывод о значении рН исследуемого раствора и укажите реакцию среды.

3. Согласно предварительному измерению выберите индикаторную бумагу для более узкого интервала рН. Повторите измерение рН с использованием другой индикаторной бумаги.

4. Сделайте вывод об уточненном значении рН исследуемого раствора.

4.2. Определение с помощью рН-метра

Проведите измерение водородного показателя раствора, приготовленного в опыте 1. (Описание прибора и методика работы изложены в разделе «Измерительные приборы и некоторые операции химической лабораторной практики»). Запишите результат измерения.

Опыт 5. Гидролиз хлорида аммония

Как известно (теор. разд., гл. 6), гидролизом называются обменные химические реакции, протекающие с участием воды. Признаком гидролиза является изменение нейтральной среды раствора на кислую или щелочную.

Реакцию гидролиза хлорида аммония будем изучать, измеряя водородный показатель его растворов с помощью визуального колориметрирования и рН-метра.

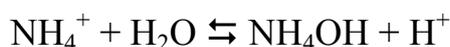
5.1. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли. Определение константы и степени гидролиза

Порядок выполнения опыта

1. Определите рН приготовленных в опыте 2 растворов хлорида аммония с помощью рН-метра. Запишите экспериментально найденные значения рН растворов.

2. По результатам измерения рН вычислите значения константы гидролиза K_{Γ} растворов, исходя из следующих соображений.

Гидролиз хлорида аммония протекает по уравнению:



Состояние равновесия реакции гидролиза описывается константой гидролиза K_{Γ} :

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

В числителе и знаменателе этого выражения используются равновесные молярные концентрации. Из уравнения гидролиза видно, что равновесные концентрации ионов NH_4OH и H^+ равны. Вследствие практически полной диссоциации соли в растворе при небольших значениях степени гидролиза равновесная концентрация иона NH_4^+ мало отличается от начальной и можно принять, что $[\text{NH}_4^+]_{\text{равн}} = C$. Тогда для расчета константы гидролиза можно использовать выражение:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$$

где $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация H^+ -ионов в растворе; C – молярная концентрация хлорида аммония.

Зная рН водных растворов NH_4Cl , рассчитайте концентрацию ионов H^+ по формуле

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

Используя найденные в опыте три значения концентраций растворов хлорида аммония и вычисленные значения рН растворов, определите значения константы гидролиза в исследуемых растворах NH_4Cl .

Степень гидролиза α_r связана с константой гидролиза и молярной концентрацией раствора C по закону разбавления Оствальда:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C}}.$$

Вычислите по этой формуле степень гидролиза хлорида аммония в исследуемых растворах. Сделайте вывод о влиянии концентрации соли (разбавления раствора) на значение константы и степени гидролиза NH_4Cl при неизменной температуре. Сравните вычисленные экспериментальные значения константы и степени гидролиза NH_4Cl с теоретическим значением. Теоретическое значение определяется по формуле

$$K_r = K_w / K_d,$$

в которой K_d – константа диссоциации NH_4OH при 25°C ($1,8 \cdot 10^{-5}$).

5.2. Влияние температуры на степень гидролиза

Порядок выполнения опыта

1. Налейте в пробирку исследуемый раствор, приготовленный в опыте 1, и проведите измерение pH раствора с помощью индикаторной бумаги (как описано в опыте 4.1).

2. Нагрейте раствор до кипения и повторите измерение pH горячего раствора. Сравните результаты измерения pH раствора до и после нагревания. В каком направлении смещается равновесие гидролиза?

3. Охладите раствор до комнатной температуры. Измерьте pH охлажденного раствора. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза? Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза.

Исследуемый раствор из пробирки вылейте в раковину.

5.3. Влияние состава солей на степень гидролиза

Порядок выполнения опыта

1. Для исследования используйте раствор хлорида аммония, приготовленный в опыте 1, и однонормальные растворы $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ и NaCl .

2. Проведите измерение pH раствора NaCl с помощью pH-метра и запишите результат опыта. Сравните значения pH растворов NH_4Cl (опыт 4.2) и NaCl . Какой раствор подвергается гидролизу и почему? Напишите ионное и молекулярное уравнения реакции гидролиза соли.

3. Проведите измерения pH водного раствора $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ с помощью pH-метра. Сравните значения pH растворов NH_4Cl (опыт 4.2) и $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. Напишите уравнения реакций гидролиза солей. Рассчи-

тайте pH обоих растворов. В расчётах используйте справочные значения констант диссоциации при 25 °С NH_4OH ($1,8 \cdot 10^{-5}$) и CH_3COOH ($1,74 \cdot 10^{-5}$)

4. Сделайте вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень её гидролиза.

Опыт 6. Ионообменные реакции в растворе хлорида аммония

6.1. Получение аммиака

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместите микрошпатель сухой соли NH_4Cl и 2–3 капли однонормального раствора гидроксида натрия. Для ускорения реакции подогрейте раствор. Что наблюдаете в растворе? Составьте уравнение реакции в ионном и молекулярном виде.

6.2. Получение малорастворимых веществ

Порядок выполнения опыта

В одну пробирку поместите 5–6 капель раствора нитрата серебра, во вторую – столько же нитрата свинца (II). В обе пробирки добавьте по 5 капель раствора NH_4Cl , приготовленного в опыте 1. Что наблюдается в растворах? Составьте уравнения реакций в ионном и молекулярном виде. Запишите условия выпадения осадков, используя значения произведений растворимости хлорида серебра и хлорида свинца, которые приведены в приложении IV. Осадки оставьте для дальнейшего исследования.

6.3. Сравнение полноты осаждения ионов различными осадителями

Порядок выполнения опыта

1. Полученный в опыте 6.2 осадок хлорида свинца (II) отфильтруйте через бумажный фильтр или дайте ему отстояться. Прозрачный фильтрат перенесите пипеткой в две чистые пробирки по 3–4 капли в каждую.

2. В одну пробирку добавьте 2–3 капли нитрата свинца (II), чтобы убедиться в полноте осаждения ионов Cl^- по отношению к ионам Pb^{2+} . В другую пробирку добавьте раствор нитрата серебра. Какое вещество выпадает в осадок?

3. Напишите ионные уравнения протекающих реакций. Объясните образование осадка AgCl после удаления из раствора ионов Cl^- в виде PbCl_2 . Каким из используемых реактивов наиболее полно удаляются ионы хлора из раствора? В обсуждении результатов используйте значения произведений растворимости хлоридов серебра и свинца.

6.4. Переосаждение малорастворимых веществ

Порядок выполнения опыта

1. Осадок хлорида серебра, полученный в опыте 6.2, отфильтруйте через бумажный фильтр или дайте ему отстояться. После отстаивания удалите жидкую фазу пипеткой.

2. К осадку добавьте 3–4 капли раствора сульфида аммония и перемешайте осадок стеклянной палочкой.

3. Укажите, как изменился цвет осадка. Какое вещество образовалось? Напишите уравнения химических реакций, выражения произведений растворимости и их численные значения для полученных малорастворимых веществ. Объясните переход одного осадка в другой.

6.5. Растворение осадков малорастворимых веществ

6.5.1. Образование растворимых комплексных соединений

Порядок выполнения опыта

1. В двух пробирках получите отдельно осадки хлоридов серебра и свинца (опыт 6.1).

2. К осадкам в каждую пробирку добавьте по 2–3 капли раствора аммиака. Размешайте содержимое пробирок стеклянной палочкой. В каком случае осадок растворяется? Осадок какого вещества практически не растворяется?

3. Напишите уравнение реакции растворения осадка хлорида серебра в водном растворе аммиака, протекающего с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Объясните причину растворения хлорида серебра в аммиаке. Почему хлорид свинца нерастворим в аммиаке?

6.5.2. Влияние концентрации ионов растворителя на растворение осадков

Порядок выполнения опыта

1. Получите в двух пробирках осадки гидроксида магния из 4–5 капель сульфата магния и 2–3 капель гидроксида натрия.

2. К осадку в первой пробирке добавьте одну каплю соляной кислоты (1 н.) и перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой, затем вторую каплю и так далее. Отсчитайте и запишите число капель соляной кислоты, при котором произошло полное растворение осадка.

3. К осадку во второй пробирке добавьте по каплям раствор хлорида аммония, приготовленный в опыте 1, до полного растворения осадка гидроксида магния. Отсчитайте число капель раствора NH_4Cl , затраченного на реакцию.

4. Запишите ионное уравнение реакции получения гидроксида магния, молекулярные и ионные уравнения растворения осадка гидроксида магния в кислоте и хлориде аммония. Почему в одном случае растворение осадка произошло быстрее? Приведите обоснованный ответ.

Лабораторная работа 3

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Цель работы: 1) приобретение навыков определения электропроводности и водородного показателя среды растворов;

2) исследование некоторых свойств растворов электролитов, связанных с явлением электролитической диссоциации.

Опыт 1. Определение электропроводности растворов

Количественной характеристикой способности растворов электролитов проводить электрический ток является электрическая проводимость. Различают удельную (σ) и молярную (λ) электрическую проводимость.

Удельная электрическая проводимость раствора (σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) – величина, обратная удельному электрическому сопротивлению:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}.$$

Удельное электрическое сопротивление (ρ) определяют из уравнения

$$R = \frac{\rho \cdot \ell}{S},$$

где ℓ – длина любого проводника, в том числе и электролита, м; S – поперечное сечение проводника, R – электрическое сопротивление проводника – величина, вычисляемая по формуле

$$R = \frac{U}{I},$$

в которой U – напряжение (В), I – сила тока (А).

Электрическое сопротивление (R) измеряют кондуктометром, а затем вычисляют удельное электрическое сопротивление (ρ) и удельную электрическую проводимость (σ).

Порядок выполнения опыта

1. Приготовьте для исследования сухую соль NaCl, дистиллированную воду, водопроводную воду и децимолярные растворы сахара, хлорида натрия, карбоната натрия и аммиака.

2. Для измерения проводимости NaCl в сухой стакан насыпьте поваренную соль так, чтобы она покрыла дно стакана. Опустите в соль электрод. Проводит ли ток сухая соль? Объясните наблюдаемое явление.

3. Проведите измерение удельной электрической проводимости воды и всех растворов с помощью кондуктометра (см. разд. «Измерительные приборы и некоторые операции химической лабораторной практики»).

Запишите результаты измерений в таблицу:

Исследуемый раствор	R, Ом	ρ , Ом·см	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
NaCl (сухая соль)			
Дистиллированная вода			
Водопроводная вода			
Раствор сахара (0,1 М)			
Раствор NaCl (0,1 М)			
Раствор Na ₂ CO ₃ (0,1 М)			
Раствор NH ₄ OH (0,1 М)			

4. Объясните разницу в полученных значениях удельной электрической проводимости воды и всех растворов.

Опыт 2. Определение степени и константы диссоциации слабого электролита

Степень и константа диссоциации слабых электролитов определяется по результатам измерения молярной электрической проводимости растворов.

Молярная электрическая проводимость (λ , см²·Ом⁻¹·моль⁻¹) – это электрическая проводимость такого объема раствора, в котором содержится один моль растворенного вещества, причем электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга. Она равна отношению удельной электрической проводимости к молярной концентрации вещества в растворе:

$$\lambda = \frac{\sigma}{C}.$$

Так как при разбавлении раствора степень диссоциации (α) возрастает, приближаясь к единице, а подвижность ионов практически не меняется, то возрастает и молярная электрическая проводимость, достигая некоторого предельного значения (λ_{∞}). Поэтому

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty},$$

откуда

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

где λ_{∞} – табличная величина при 291 К или 298 К.

Зная степень электролитической диссоциации, вычисляют константу диссоциации вещества по известному уравнению:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}.$$

Итак, чтобы вычислить степень диссоциации электролита (α) в растворе заданной концентрации при данной температуре, необходимо знать молярную электрическую проводимость (λ) этого раствора при той же температуре. Молярную электрическую проводимость рассчитывают, зная удельную электрическую проводимость.

Порядок выполнения опыта

1. Получите задание у преподавателя. В учебных химических лабораториях обычно даётся задание определить степень и константу диссоциации уксусной кислоты или гидроксида аммония.

2. Приготовьте растворы для исследования. В качестве исходного используйте 1 М раствор. Остальные растворы приготовьте методом последовательного разбавления.

Сначала в мерную колбу на 50 мл мерной пипеткой перенесите 25 мл исходного раствора. Раствор доведите до метки дистиллированной водой. Внимание! Когда уровень жидкости будет ниже метки колбы на 0,5 см, воду следует добавлять по каплям из капельницы до тех пор, пока нижний уровень линии мениска не коснется метки на колбе.

Приготовленный раствор с концентрацией вещества 0,5 М закройте пробкой и тщательно перемешайте плавными движениями колбы.

Далее отберите мерной пипеткой 25 мл 0,5 М раствора, перенесите его в другую мерную колбу на 50 мл и доведите до метки дистиллиро-

ванной водой. Перемешайте получившийся 0,25 М раствор. Далее проведите последовательное разбавление водой 0,25 М раствора и получите 0,125 М раствор, а затем по такой же методике получите раствор с концентрацией растворённого вещества 0,0625 М.

3. Проведите измерение удельной электрической проводимости всех исследуемых растворов с помощью кондуктометра, начиная измерение с раствора меньшей концентрации. Результаты опыта занесите в таблицу:

C , моль/л	R , Ом	ρ , Ом·см	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	λ , см ² ·ом ⁻¹ ·моль ⁻¹	α	K
1,0						
0,5						
0,25						
0,125						
0,0625						

Приготовленные растворы используйте далее в опыте 3.2.

4. На основании данных таблицы постройте на миллиметровой бумаге график зависимости молярной электрической проводимости от концентрации раствора и график зависимости степени диссоциации от концентрации раствора. Объясните вид полученных зависимостей.

5. Сравните расчетные значения константы диссоциации и выведите среднее значение. Зависит ли константа диссоциации слабого электролита от концентрации раствора? Рассчитайте стандартное отклонение и доверительный интервал погрешности измерения константы диссоциации.

Опыт 3. Определение водородного показателя

3.1. Определение с помощью индикаторной бумаги

Порядок выполнения опыта

1. Пипеткой перенесите 2–3 капли исследуемого раствора на универсальную индикаторную бумагу.

2. Быстро сравните окраску еще мокрого пятна на индикаторной бумаге с цветной шкалой и выберите на ней оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна. Сделайте вывод о значении рН исследуемого раствора и укажите среду раствора.

3. Согласно предварительному измерению выберите индикаторную бумагу для более узкого интервала рН. Повторите измерение рН с использованием другой индикаторной бумаги.

4. Сделайте вывод об уточненном значении рН исследуемого раствора. Результаты измерений занесите в таблицу:

Исследуемый раствор	рН	Уточненное значение рН
Дистиллированная вода		
Водопроводная вода		
Раствор сахара (0,1 М)		
Раствор NaCl (0,1 М)		
Раствор Na ₂ CO ₃ (0,1 М)		
Раствор NH ₄ OH (0,1 М)		

Сформулируйте вывод о возможных причинах изменения нейтральной среды в исследуемых растворах.

3.2. Определение с помощью рН-метра. Изучение зависимости рН от концентрации раствора

Порядок выполнения опыта

1. Для исследования используйте растворы, приготовленные в опыте 2. Проведите измерение рН всех исследуемых растворов методом рН-метрии (см. разд. «Измерительные приборы и некоторые операции химической лабораторной практики»), начиная измерение с раствора меньшей концентрации. Результаты занесите в таблицу.

2. Постройте график зависимости рН от концентрации исследованных растворов.

3. Получите контрольный раствор у преподавателя, проведите измерение рН и по графику определите концентрацию раствора. С какой целью проводится этот опыт?

4. Проведите теоретические вычисления значений рН исследуемого раствора, используя справочное значение его константы диссоциации, закон разбавления Оствальда

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

и соотношения: $[H^+] = \alpha \cdot C$ и $pH = -\lg[H^+]$.

Результаты вычислений занесите в таблицу:

Концентрация раствора, моль/л	Измеренное значение рН	Вычисленное значение рН
1,0		
0,5		
0,25		
0,125		
0,0625		

5. Сравните значения рН и сделайте вывод о сходимости результатов.

Опыт 4. Сравнение химической активности кислот

Порядок выполнения опыта

1. В одну пробирку внесите 3–4 капли одномолярной хлороводородной (соляной) кислоты, в другую – столько же одномолярной уксусной кислоты.

2. Выберите два приблизительно одинаковых по величине кусочка металлического цинка и внесите их по одному в каждую пробирку. Какой газ выделяется? В какой пробирке процесс идет более энергично?

3. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? Сравните значения констант диссоциации кислот: $1 \cdot 10^7$ (HCl), $1,75 \cdot 10^{-5}$ (CH₃COOH). В растворе какой кислоты содержание этих ионов больше?

4. Сделайте вывод об относительной химической активности кислот.

Опыт 5. Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов

5.1. Влияние соли слабой кислоты на диссоциацию кислоты

Порядок выполнения опыта

1. В две пробирки внесите по 5–7 капель 1 М уксусной кислоты.

2. В каждую пробирку добавьте две капли индикатора метилового оранжевого. Почему индикатор приобретает розовую окраску?

3. Одну пробирку с уксусной кислотой оставьте в качестве контрольной, а в другую внесите 3–4 микрошпателя ацетата натрия и перемешайте раствор стеклянной палочкой.

4. Сравните окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски индикатора?

5. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации. Объясните, как смещается равновесие диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия? Как изменяется при этом степень диссоциации кислоты и концентрация H^+ -ионов?

5.2. Влияние соли слабого основания на диссоциацию этого основания

Порядок выполнения работы

1. В две пробирки внесите по 5–7 капель 0,1 М раствора гидроксида аммония NH_4OH .

2. В каждую пробирку добавьте по две капли индикатора фенолфталеина. Поясните, почему индикатор изменил окраску.

3. Одну пробирку с раствором оставьте в качестве контрольной, а в другую добавьте 3–4 микрошпателя хлорида аммония и перемешайте раствор стеклянной палочкой.

4. Сравните окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. Напишите схему ионного равновесия в растворе аммиака. Как смещается равновесие в этом растворе при добавлении к нему хлорида аммония? Как изменяется при этом степень диссоциации слабого основания и концентрация OH^- -ионов? Почему окраска фенолфталеина бледнеет?

ЗАДАНИЯ КОЛЛОКВИУМА

Для получения допуска к работе каждому студенту необходимо сдать коллоквиум. Подготовка к коллоквиуму состоит в проработке данного пособия, а также раздела «Растворы» в других учебниках и учебных пособиях, перечень которых приведен в конце пособия (с. 150).

На коллоквиуме выполняются задания в письменном или компьютерном варианте (традиционном или тестовом), по результатам которого студент допускается или не допускается к выполнению работы. Студенты, допущенные к работе, во время занятия приглашаются на дополнительное устное собеседование с преподавателем и по результатам собеседования получают оценку (рейтинг) за коллоквиум. На собеседовании необходимо проявить знания по *всему* теоретическому материалу и методике выполнения *всех* лабораторных работ, а также умения решать задачи и упражнения по разделу «Растворы».

Ниже приведены примеры (только примеры!) заданий, подобные которым предлагаются на коллоквиуме.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Глава 1. Образование растворов

1. Для насыщения 250 мл воды поваренной солью при 20 °С требуется 87,5 г этой соли. Определите коэффициент растворимости NaCl в воде при этой температуре.

2. Растворимость сульфата аммония при 20 °С равна 75,4 г в 100 г воды. Чему равна массовая доля $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в насыщенном растворе?

3. При растворении 10 г гидроксида натрия в 250 мл воды температура повысилась на 9,7 градусов. Теплоемкость полученного раствора практически не отличается от теплоемкости воды. Вычислите энтальпию растворения NaOH.

4. В 450 мл воды растворили 50 г медного купороса. Чему равна массовая доля сульфата меди в полученном растворе?

5. Какой объем серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 50,5% и плотностью 1,40 потребуется для приготовления 1,5 л децимолярного раствора этой кислоты?

Глава 2. Растворы неэлектролитов

1. Укажите, какие из приведенных веществ в водных растворах являются неэлектролитами:

1) FeCl_3 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 3) CH_3COOH 4) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

2. При какой температуре кипит и замерзает раствор, полученный растворением 69 г этилового спирта в 500 мл?

3. При 20°C давление насыщенного пара воды равно 2337 Па, а после растворения в 450 мл воды 45 г неэлектролита давление пара понизилось до 2314 Па. Чему равна молярная масса неэлектролита?

4. В 100 мл воды растворили 4 г неэлектролита, в состав которого входят углерод (50,70 %), водород (4,23 %), кислород (45,07 %). Раствор замерзает при $-0,524^\circ\text{C}$. Определить формулу вещества.

5. В радиатор автомобиля налили жидкость, состоящую из 8 л воды и 2 л метилового спирта ($\rho = 0,8$ г/мл). При какой самой низкой температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что жидкость в радиаторе замёрзнет?

Глава 3. Растворы электролитов

1. Укажите, какие из приведенных веществ в водных растворах являются слабыми, а какие сильными электролитами:

1) HCl 2) HF 3) H_2S 4) HNO_3 5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

2. Константа электролитической диссоциации азотистой кислоты равна $5,1 \cdot 10^{-4}$. Чему равна степень ее диссоциации в 0,1 М растворе?

3. Степень диссоциации гидроксида аммония в децимолярном растворе равна 1,3 %. Определите константу диссоциации NH_4OH и pH децимолярного раствора.

4. Определите показатели процесса электролитической диссоциации уксусной кислоты в растворе, содержащем 0,571 г кислоты в 100 г воды, если этот раствор замерзает при температуре $-0,181^\circ\text{C}$.

5. При растворении 3,48 г нитрата кальция в 200 г воды получен раствор, замерзающий при температуре $-0,491^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень электролитической диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Глава 4. Ионная теория кислот и оснований

1. Расположите в порядке увеличения константы электролитической диссоциации следующие кислоты:



2. Среди приведенных кислот укажите трехосновную:



3. Напишите схемы электролитической диссоциации сульфата алюминия, гидросульфата кальция, нитрата гидроксицинка.

Глава 5. Ионообменные реакции в растворах

1. Взаимодействуют: а) оксид кальция с водой; б) оксид серы (VI) с водой; в) ортофосфат натрия с хлоридом кальция; г) магний с хлороводородной кислотой. Напишите уравнения этих реакций и укажите среди них ионообменную.

2. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидроксида хрома (III) с серной кислотой и гидроксидом калия.

3. К раствору карбоната натрия прилили раствор: а) хлорида натрия; б) гидроксида натрия; в) хлороводородной кислоты; г) хлорида кальция. Напишите молекулярные и ионные уравнения возможных реакций.

Глава 6. Гидролиз

1. При растворении в воде каких веществ из числа приведенных – K_2SO_4 , K_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, SiCl_4 – происходит их гидролиз? Напишите уравнения реакций гидролиза и укажите среду растворов.

2. Укажите соли, при гидролизе которых образуются основные соли:



3. Укажите соли, при гидролизе которых образуются кислые соли:



4. Вычислите константу гидролиза цианида калия, степень гидролиза в децимолярном растворе и рН этого раствора. По результатам вычислений сделайте вывод о полноте гидролиза и среде раствора соли.

5. Вычислите константу гидролиза нитрита аммония и определите степень гидролиза в децимолярном растворе и среду раствора.

6. Определите константу гидролиза ортофосфата калия по всем ступеням, вычислите степень гидролиза в децимолярном растворе и рН этого раствора. Необходимо ли при вычислении рН учитывать все ступени гидролиза?

Глава 7. Современные теории кислот и оснований

1. Укажите правильное окончание фразы: в теории кислот и оснований Бренстеда кислотно-основное взаимодействие сопровождается переходом...

- 1) ...протонов от кислоты к основанию
- 2) ...протонов от основания к кислоте
- 3) ...электронов от кислоты к основанию
- 4) ...электронов от основания к кислоте

2. Согласно протолитической теории кислот и оснований, вода в реакции



является

- | | |
|---------------------------|------------------------------|
| 1) кислотой | 2) основанием |
| 3) окислителем | 4) восстановителем |
| 5) комплексообразователем | 6) нейтральным растворителем |

3. Кислотами Льюиса называются вещества:

- | | |
|-------------------------|----------------------|
| 1) акцепторы протонов | 2) доноры протонов |
| 3) акцепторы электронов | 4) доноры электронов |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа № 1

Приготовление раствора карбоната натрия и исследование его свойств

1. При плотности раствора карбоната натрия 1,100 г/мл массовая доля равна 9,75 %, а при плотности 1,110 г/мл – 10,68 %. Вычислите методом интерполяции массовую долю карбоната натрия в растворе, плотность которого 1,106 г/мл.

2. Какой объем 16%-го раствора карбоната натрия ($\rho = 1,17$) и какой объем воды потребуется для приготовления одного литра 5%-го раствора ($\rho = 1,05$)?

3. С какой целью в данной лабораторной работе используются ареометр, мерная бюретка, мерный цилиндр, мерная пипетка и индикатор метиловый оранжевый?

Лабораторная работа № 2
**Приготовление раствора хлорида аммония
и исследование его свойств**

1. На титрование 20 мл раствора хлорида аммония неизвестной концентрации в трёх опытах были израсходованы следующие объёмы децимолярного раствора гидроксида натрия: 15,2 мл, 14,8 мл и 15,0 мл. Вычислите молярную концентрацию раствора хлорида аммония.

2. Объясните, почему раствор хлорида аммония имеет кислотную (кислую) среду, хотя это вещество является средней солью.

3. Объясните, почему при получении аммиака из хлорида аммония его берут в кристаллическом виде (а не в виде раствора), действуют гидроксидом натрия или калия и опыт проводят при нагревании.

4. Почему при повышении концентрации раствора хлорида аммония его плотность увеличивается не так заметно, как при повышении концентрации раствора карбоната натрия?

Лабораторная работа № 3
Электролитическая диссоциация

1. Почему дистиллированная вода не проводит электрический ток, а водопроводная проводит?

2. Расположите данные вещества в последовательность по увеличению электропроводности их растворов с одинаковой молярной концентрацией:

1) NaCl 2) HNO₂ 3) H₂SO₃ 4) HClO 5) C₂H₅OH

3. Хлор входит в состав пяти кислот. Напишите их формулы и названия и укажите, децимолярный раствор какой из этих кислот имеет наименьшее значение водородного показателя, а какой – наибольшее.

4. Объясните, почему степень электролитической диссоциации слабой кислоты уменьшается при добавлении в её раствор соли этой кислоты. А как можно увеличить степень её диссоциации?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I

Плотность водных растворов некоторых соединений при 20 °С

ω, %	Плотность (кг/м ³) растворов									
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₃ PO ₄	NaOH	KOH	AgNO ₃	NaCl	NaNO ₃	NH ₃
1	1005	1003	1004	1004	1010	1007	1007	1005	1005	994
2	1012	1008	1009	1009	1021	1017	1015	1012	1011	990
3	1018	1013	1015	1015	1032	1026				985
4	1025	1018	1020	1020	1043	1035	1033	1027	1025	981
5	1032	1023	1026	1026	1054	1044				977
6	1039	1028	1031	1031	1065	1053	1051	1041	1039	973
7	1045	1033	1037	1037	1076	1062				969
8	1052	1038	1043	1042	1087	1072	1069	1056	1053	965
9	1059	1043	1049	1048	1098	1081				961
10	1066	1047	1054	1053	1109	1090	1088	1071	1067	958
12	1080	1057	1066	1065	1131	1109	1108	1086	1082	950
14	1095	1068	1078	1076	1153	1128	1128	1100	1097	943
16	1109	1078	1090	1088	1175	1148	1149	1116	1111	936
18	1124	1088	1103	1101	1197	1167	1171	1132	1127	930
20	1139	1098	1115	1113	1219	1186	1194	1148	1143	923
22	1155	1108	1128	1126	1241	1206		1164		916
24	1170	1119	1140	1140	1263	1226		1180	1175	910
26	1186	1129	1153	1153	1285	1247		1197		904
28	1202	1139	1167	1167	1306	1267			1208	898
30	1219	1149	1180	1181	1328	1288	1320		1225	892
35	1260	1174	1214	1216	1380	1341	1393		1270	
40	1303	1198	1246	1254	1430	1396	1474		1317	
45	1348		1278	1293	1478	1452			1388	
50	1395		1310	1335	1525	1511	1668			
55	1445		1339	1379						
60	1498		1367	1426			1915			
65	1553		1391	1476						
70	1611		1413	1526						
75	1669		1334	1579						
80	1727		1452	1633						
85	1779		1469	1689						
90	1814		1483	1746						
92	1824		1487	1770						
94	1831		1491	1794						
96	1836		1495	1819						
98	1836		1501	1844						
100	1831		1513	1870						

Приложение II

Общая характеристика растворимости неорганических веществ в воде при 20 °С

Ионы	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	CN ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺	∞	P	P	P	P	P	∞	∞	M	P	∞	-	H	∞	∞
Li ⁺	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	-	P	H	H	H	M	P	H	H	-	M	H	-	H	M
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P
Mg ²⁺	H	M	P	P	P	P	P	P	H	P	P	M	H	H	P
Ca ²⁺	M	H	P	P	P	P	P	P	P	H	M	H	H	H	P
Sr ²⁺	M	H	P	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ba ²⁺	P	M	P	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	-	-	P	H	H	-	P	H	-	H	P
Zn ²⁺	H	M	P	P	P	-	P	H	H	-	P	H	-	H	P
Cd ²⁺	H	P	P	P	P	-	P	M	H	-	P	H	H	H	P
Hg ²⁺	-	-	P	M	H	-	P	P	H	-	-	-	-	H	P
Sn ²⁺	H	P	-	-	M	-	-	-	H	-	P	-	-	H	-
Pb ²⁺	H	M	M	M	M	-	P	H	H	-	H	H	H	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	-	P	H	H	-	P	H	H	H	P
Ni ²⁺	H	P	P	P	P	-	P	H	H	-	P	H	-	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	P	-	P	H	H	-	P	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	M	P	P	P	-	P	H	H	-	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	H	P	P	-	-	P	H	-	-	P	-	-	H	-
Al ³⁺	H	M	P	P	P	-	P	-	-	-	P	-	-	H	-
Cr ³⁺	H	M	P	P	H	-	P	H	-	-	P	-	-	H	-

Приложение III

Растворимость в воде твердых и жидких веществ
при различных температурах (в г безводного вещества на 100 г воды)

Элемент	Вещество	Растворимость при температурах (°C)					
		0	20	40	60	80	100
Азот	NH ₄ Cl	29,4	37,2	45,8	55,2	65,6	78,6
	NH ₄ Br	59,5	74,2	89,7	104,9	119,3	134,7
	NH ₄ I	154,2	173,2	190,5	208,6	228,8	250,3
	(NH ₄) ₂ SO ₄	70,1	75,4	81,2	87,4	94,1	102
	NH ₄ NO ₃	122				600	
Алюминий	Al ₂ (SO ₄) ₃	37,9	38,5 ²⁵	40,4	44,9		89
Барий	Ba(OH) ₂	1,67	3,89	8,22	20,9	101,4	
	BaCl ₂	31,6	36,2	41,2	46,4	52,2	58,2
	Ba(NO ₃) ₂	4,99	9,05	14,3	20,3	26,6	34,2
Бор	H ₃ BO ₃	2,77	4,87	8,90	14,89	23,54	38,0
Бром	Br ₂		3,58				
Водород	H ₂ O ₂	∞	∞	∞	∞	∞	∞
Железо	FeCl ₂	49,7	62,6	68,6	78,3		94,2
	FeCl ₃	74,4	96,9		315 ⁵⁰	526	536
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	15,8	26,3	40,1		43,8	
Йод	I ₂	0,016	0,028		0,096		0,45
	HIО ₃	236,7					360,8
Кадмий	CdCl ₂	89,8	114,1	134,7	136,4	140,4	146,9
	CdSO ₄	75,6	76,4	78,6	73,9	67,2	58,0
	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	106,6	149,4	194,1	619	652	681
Калий	KOH	97,6	112,4	135,3	147,5	162,5	179,3
	KCl	28,0	34,4	40,3	45,8	51,1	56,0
	KBr	53,5	65,2	75,8	85,5	94,6	103,3
	KI	127,3	144,5	159,7	175,5	190,7	206,7
	K ₂ SO ₄	7,2	11,1	14,8	18,2	21,4	24,1
	KNO ₃	13,1	31,6	63,9	110,1	168,8	243,6
	K ₂ CO ₃	107,0	111,0	116,9	125,7	139,2	155,8
	K ₃ PO ₄	79,4	98,5	135,3	178,5		
	KClO ₄	0,76	1,8	4,8		12,3 ⁷⁰	22
	KClO ₃	3,3	7,3	13,9	23,8	37,6	56,2
	KMnO ₄		6,4	12,5	25 ⁶⁵		
	K ₂ Cr ₂ O ₇	4,7	12,5	25,9	45,6	73,0	100,0
K ₂ CrO ₄	59	63	67	71	75	79	

Приложение III (окончание)

Кальций	Ca(OH) ₂	0,176	0,16	0,137	0,114		0,072
	CaCl ₂		74,5	115,5	137	147	158
	Ca(NO ₃) ₂	102	128,8	189	359		363
Магний	MgCl ₂		54,8	58,0	61,3		73,0
	MgSO ₄		35,1	44,7	54,8	54,8	50,2
	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		73,3	81,2	91,6		137 ⁹⁰
Марганец	MnCl ₂	63,4	73,9	88,6	108,6	112,7	115,3
	MnSO ₄	52,9	62,9	60,0	53,6	45,6	
	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	102,0	132,3	426		499 ⁷⁵	
Медь	CuCl ₂	69,2	74,5	81,8		98,0	110,5
	CuSO ₄	14,3	20,5	28,7	39,5		77,0
	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	83,5	124,7	163,2	181,7		247,2
Натрий	NaOH	41,8	108,7	129	177		337
	NaF	4,11	4,28	4,54		4,69	
	NaCl	35,7	35,9	36,4	37,2	38,1	39,4
	NaBr	80,1	90,8	98,4 ³⁰	117,8	118,3	121,2
	NaI	159,7	179,3	205	257	296	302
	Na ₂ S	12,4	18,6	29,0	39,1	49,2	
	Na ₂ SO ₄	4,5	19,2	48,4	45,3	43,3	42,3
	Na ₂ SO ₃	14,0	26,1	37,4	33,2	29,0	20,6
	NaNO ₃	72,7	87,6	104,9	124,7	149	176
	Na ₂ CO ₃	7,0	21,8	48,8	46,4	45,1	44,7
	Na ₃ PO ₄	5,4	14,5 ²⁵	23,3	54,3	68,0	94,6
	NaClO ₄	169	211 ²⁵	273 ⁵⁰		300 ⁷⁵	330
	NaClO ₃	79,6	95,9	115,3			203,9
	Na ₂ SiO ₃		18,8	34,5 ³⁵	93,5	160,8	
Никель	NiCl ₂	53,4	65,6 ²⁵	76,0 ⁵⁰		86,2 ⁷⁵	87,6
	NiSO ₄	28,1	38,4	48,2	56,9	66,7	
	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		94,2	118,8	157,7		225
Ртуть	HgCl ₂	4,66	6,59	10,2	17,4	30,9	58,3
Свинец	Pb(NO ₃) ₂	36,4	52,2	69,4	88,0	107,4	127,3
Сера	H ₂ SO ₄	∞	∞	∞	∞	∞	∞
Серебро	Ag ₂ SO ₄	0,57	0,80	0,98	1,15	1,30	1,41
	AgNO ₃	122,2	222,5	321,9	449	604	770
Фосфор	H ₃ PO ₄	∞	∞	∞	∞	∞	∞
Хлор	HClO ₄	∞	∞	∞	∞	∞	∞
Цинк	ZnCl ₂	208	367	453	495	549	614
	ZnSO ₄	41,8	54,1	70,4	74,8	67,2	
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	93,8	118,2	210	707	871	

Приложение IV

Выражения и численные значения произведения растворимости
некоторых малорастворимых и практически нерастворимых веществ

Элемент	Вещество	Выражение ПР	ПР	pПР = -lgПР
Барий	BaCO ₃	ПР = [Ba ²⁺]·[CO ₃ ²⁻]	4,0·10 ⁻¹⁰	9,40
	BaSO ₄	ПР = [Ba ²⁺]·[SO ₄ ²⁻]	1,1·10 ⁻¹⁰	9,97
	Ba ₃ (PO ₄) ₂	ПР = [Ba ²⁺] ³ ·[PO ₄ ³⁻] ²	6·10 ⁻¹⁹	38,22
	BaF ₂	ПР = [Ba ²⁺]·[F ⁻] ²	1,1·10 ⁻⁶	5,98
Висмут	BiPO ₄	ПР = [Bi ³⁺]·[PO ₄]	1,3·10 ⁻¹¹	22,90
	Bi ₂ S ₃	ПР = [Bi ³⁺] ² ·[S ²⁻] ³	1·10 ⁻⁹¹	97
Железо	FeCO ₃	ПР = [Fe ²⁺]·[CO ₃ ²⁻]	3,5·10 ⁻¹¹	10,46
	Fe(OH) ₂	ПР = [Fe ²⁺]·[OH ⁻] ²	8·10 ⁻¹⁶	15,1
	Fe(OH) ₃	ПР = [Fe ²⁺]·[OH ⁻] ³	6,3·10 ⁻¹¹ ?	37,2
	FeS	ПР = [Fe ²⁺]·[S ²⁻]	5·10 ⁻¹¹ ?	17,3
Кальций	CaCO ₃	ПР = [Ca ²⁺]·[CO ₃ ²⁻]	3,8·10 ⁻⁹	8,42
	CaSO ₄	ПР = [Ca ²⁺]·[SO ₄ ²⁻]	2,5·10 ⁻⁵	4,6
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	ПР = [Ca ²⁺]·[PO ₄ ³⁻] ²	2,0·10 ⁻²⁹	28,70
	CaF ₂	ПР = [Ca ²⁺]·[F ⁻] ²	4,0·10 ⁻¹¹	10,40
Магний	MgCO ₃	ПР = [Mg ²⁺]·[CO ₃ ²⁻]	2,1·10 ⁻⁵	4,67
	Mg ₃ (PO ₄) ₂	ПР = [Mg ²⁺] ³ ·[PO ₄ ³⁻] ²	1 10 ⁻¹³	13,0
	Mg(OH) ₂	ПР = [Mg ²⁺]·[OH ⁻] ²	6,0·10 ⁻¹⁰	9,22
	MgF ₂	ПР = [Mg ²⁺]·[F ⁻] ²	6,5·10 ⁻⁹	8,19
Медь	CuCO ₃	ПР = [Cu ²⁺]·[CO ₃ ²⁻]	2,5·10 ⁻¹⁰	9,60
	Cu(OH) ₂	ПР = [Cu ²⁺]·[OH ⁻] ²	2,2·10 ⁻²⁰	19,66
	CuS	ПР = [Cu ²⁺]·[S ²⁻]	6,3·10 ⁻³⁶	35,20
Олово	Sn(OH) ₂	ПР = [Sn ²⁺]·[OH ⁻] ²	6,3·10 ⁻²⁷	26,20
	SnS	ПР = [Sn ²⁺]·[S ²⁻]	2,5·10 ⁻²⁷	26,6
Свинец	PbCO ₃	ПР = [Pb ²⁺]·[CO ₃ ²⁻]	7,5·10 ⁻¹⁴	13,13
	PbSO ₄	ПР = [Pb ²⁺]·[SO ₄ ²⁻]	1,6·10 ⁻⁶	7,80
	PbS	ПР = [Pb ²⁺]·[S ²⁻]	2,5·10 ⁻²⁷	26,60
Серебро	AgCl	ПР = [Ag ⁺]·[Cl ⁻]	1,78·10 ⁻¹⁰	9,75
	AgBr	ПР = [Ag ⁺]·[Br ⁻]	5,3·10 ⁻¹²	12,28
	AgI	ПР = [Ag ⁺]·[I ⁻]	8,3·10 ⁻¹⁷	16,08
Хром	Cr(OH) ₃	ПР = [Cr ³⁺]·[OH ⁻] ³	6,3·10 ⁻³¹	30,20
Цинк	ZnCO ₃	ПР = [Zn ²⁺]·[CO ₃ ²⁻]	1,45·10 ⁻¹¹	10,84
	Zn(OH) ₂	ПР = [Zn ²⁺]·[OH ⁻] ²	1,2·10 ⁻¹⁷	16,92

Приложение V

Константы диссоциации слабых электролитов
и электролитов средней силы в водных растворах при 25 °С

Элемент	Вещество	К	Элемент	Вещество	К
Азот	NH ₄ OH	1,8·10 ⁻⁵	Углерод	H ₂ TeO ₃ K ₁	3·10 ⁻³
	HNO ₂	5,1·10 ⁻⁴		K ₂	2·10 ⁻⁸
Бор	H ₃ BO ₃	5,8·10 ⁻¹⁰		H ₂ CO ₃ K ₁	4,5·10 ⁻⁷
Бром	HBrO	2,1·10 ⁻⁹		K ₂	4,8·10 ⁻¹¹
Водород	H ₂ O	1,6·10 ⁻¹⁶		HCN	7,9·10 ⁻¹⁰
	H ₂ O ₂	2,2·10 ⁻¹²		HCOOH	1,8·10 ⁻⁴
Йод	HIО	1·10 ⁻¹¹		CH ₃ COOH	1,7·10 ⁻⁵
Кремний	H ₂ SiO ₃ K ₁	2,2·10 ⁻¹⁰		H ₂ C ₂ O ₄ K ₁	5,4·10 ⁻²
	K ₂	1,6·10 ⁻¹²		K ₂	5,4·10 ⁻⁵
Мышьяк	HAsO ₂	6·10 ⁻¹⁰		HCNO	1,2·10 ⁻⁴
	H ₃ AsO ₄ K ₁	6,0·10 ⁻³	Фтор	HF	6,8·10 ⁻⁴
	K ₂	1,0·10 ⁻⁷		Фосфор	H ₃ PO ₂
K ₃	3·10 ⁻¹²	H ₃ PO ₃ K ₁	8·10 ⁻³		
Сера	H ₂ S K ₁	8,9·10 ⁻⁸	K ₂		2,6·10 ⁻⁷
	K ₂	1,3·10 ⁻¹³	H ₃ PO ₄ K ₁	7,6·10 ⁻³	
	H ₂ SO ₃ K ₁	1,7·10 ⁻²	K ₂	6,2·10 ⁻⁸	
	K ₂	6,2·10 ⁻⁸	K ₃	4,4·10 ⁻¹³	
Селен	H ₂ Se K ₁	1,3·10 ⁻⁴	H ₄ P ₂ O ₇	K ₁	3·10 ⁻²
	K ₂	1,0·10 ⁻¹¹		K ₂	4·10 ⁻³
	H ₂ SeO ₃ K ₁	2,4·10 ⁻³		K ₃	2·10 ⁻⁷
	K ₂	4,8·10 ⁻⁹		K ₄	5·10 ⁻¹⁰
Теллур	H ₂ Te K ₁	1·10 ⁻³	Хлор	HClO	3,4·10 ⁻⁸
	K ₂	1·10 ⁻¹¹		HClO ₂	1,1·10 ⁻²

Приложение VI

Коэффициенты активности некоторых ионов

	Ионная сила раствора J						
	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
H ⁺	0,075	0,950	0,923	0,914	0,880	0,860	0,830
Li ⁺	0,975	0,948	0,929	0,907	0,970	0,850	0,800
Na ⁺	0,975	0,947	0,927	0,920	0,860	0,820	0,785
K ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₃ ⁻	0,975	0,945	0,925	0,909	0,850	0,805	0,755
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , MnO ₄ ⁻	0,975	0,946	0,926	0,900	0,855	0,810	0,760
SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	0,903	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
SO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , Pb ²⁺	0,903	0,805	0,742	0,665	0,550	0,455	0,370
Ca ²⁺ , S ₂ ²⁻ , Ba ²⁺ , S ²⁻	0,903	0,805	0,744	0,670	0,555	0,465	0,380
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,906	0,813	0,755	0,690	0,595	0,520	0,450
Fe ²⁺ , CO ₃ ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺	0,905	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺	0,802	0,632	0,540	0,445	0,325	0,245	0,180
PO ₄ ³⁻	0,796	0,612	0,505	0,395	0,250	0,160	0,095

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Учебники и учебные пособия

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
2. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия: Учебник для вузов. – СПб.: Лань, 2000. – 480 с.
3. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс: Учебное пособие. – М.: Агар, 1997. – 416 с.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия: Учебник для хим.-техн. спец. вузов. – М.: Химия, 1994. – 592 с.
5. Коровин Н.В. Общая химия: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2002. – 558 с.
6. Крестов Г.А. Теоретические основы неорганической химии: Учебное пособие для студентов вузов. – М.: Высшая школа, 1982. – 295 с.
7. Никольский А.Б., Суворов А.В. Общая химия: Учебник для вузов. – СПб.: Химия, 1997. – 624 с.
8. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учебник. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.
9. Стёпин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: Учебник для хим.-техн. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
10. Угай А.Я. Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов вузов. – М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.

Сборники задач и упражнений

11. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл-Пресс, 2001. – 240 с.
12. Гольбрайх З. Е., Маслов Е. И. Сборник задач и упражнений по химии: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1997. – 384 с.
13. Зайцев О. С. Задачи, упражнения и вопросы по химии: Учебное пособие. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
14. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Задачи по общей и неорганической химии: Учебное пособие для студентов вузов. – М.: ВЛАДОС, 2004. – 383 с.
15. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учебное пособие для нехим. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1991. – 287 с.
16. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии: Учебное пособие для вузов. – Минск: Университетское, 1991. – 350 с.

17. Стась Н.Ф., Лисецкий В.Н. Задачи, вопросы и упражнения по общей химии: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 87 с.

18. Стась Н. Ф. Задачи, упражнения и вопросы по неорганической химии: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 169 с.

Лабораторные практикумы

19. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1988. – 303 с.

20. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А.. Лабораторные работы по общей и неорганической химии: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1986. – 288 с.

21. Зайцев О.С. Исследовательский практикум по общей химии: Учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.

22. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2001. – 256 с.

23. Свинцова Л.Д., Стась Н. Ф. Лабораторный практикум по химии. Растворы. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 132 с.

24. Стась Н. Ф., Плакидкин А.А., Князева Е.М. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 190 с.

Справочники

25. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 471 с.

26. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 2003. – 480 с.

27. Оганесян Э.Т. Важнейшие понятия и термины в химии (краткий справочник). – М.: Высшая школа, 1993. – 352 с.

28. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

29. Свойства элементов: справочник. Под ред. Дрица Е.М.. В 2-х книгах. – М.: Металлургия. Кн. 1. – 1997. – 432 с., кн. 2. – 1997. – 448 с.

30. Свойства неорганических веществ. Справочник / Ефимов А.И. и др. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.

31. Стась Н.Ф. Справочник по общей и неорганической химии. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 72 с.

32. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	5
Глава 1. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ	5
1.1. Дисперсные системы и растворы	5
1.2. Химическая теория растворов	6
1.3. Термодинамика растворения	7
1.4. Кинетика растворения	10
1.5. Концентрация растворов	10
1.6. Растворимость веществ	14
1.7. Теория растворимости	16
1.8. Произведение растворимости	20
Глава 2. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ	24
2.1. Идеальный раствор	24
2.2. Диффузия и осмос	24
2.3. Давление пара над раствором	28
2.4. Температура кипения и замерзания растворов	30
Глава 3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	35
3.1 Теория электролитической диссоциации	35
3.2 Степень и константа диссоциации	40
3.3. Изотонический коэффициент	42
3.4. Растворы сильных электролитов	44
3.5. Активность и коэффициент активности	47
3.6. Ионное произведение воды	49
3.7. Водородный и гидроксильный показатели	50
3.8. Буферные растворы	55
3.8.1. Ацетатный буфер	55
3.8.2. Аммиачный буфер	58
3.8.3. Карбонатный и фосфатный буферы	58
3.8.4. Буферная ёмкость	59
Глава 4. ИОННАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ	61
4.1. Кислоты	61
4.2. Основания	64
4.3. Амфотерные основания	66
4.4. Амфотерность кислот	69
4.5. Соли	70

Глава 5. ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ	72
5.1. Типы ионообменных реакций	72
5.2. Уравнения ионообменных реакций	73
5.3. Направление ионообменных реакций	74
Глава 6. ГИДРОЛИЗ	80
6.1. Гидролиз солей	80
6.2. Константа и степень гидролиза	83
6.3. Среда растворов кислых солей	86
6.4. Необратимый гидролиз	87
6.5. Особые случаи гидролиза	88
Глава 7. НОВЫЕ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ	91
7.1. Теория сольвосистем	91
7.2. Протонная теория	92
7.3. Электронная теория	97
7.4. Теория Усановича	98
7.5. Теория мягких и жёстких кислот и оснований	99
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	101
1. ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	101
1.1. Общие правила работы в химических лабораториях	101
1.2. Требования техники безопасности	102
2. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И НЕКОТОРЫЕ ОПЕРАЦИИ ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКИ	104
2.1. Весы и взвешивание	104
2.2. Прибор рН-метр	105
2.3. Кондуктометр	106
2.4. Ареометр	106
2.5. Титрование	108
3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	108
3.1. Классификация погрешностей	109
3.2. Обработка результатов эксперимента методами математической статистики	111
3.3. Пример расчёта погрешности опыта	112
3.4. Оформление отчёта	113
Лабораторная работа 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА КАРБОНАТА НАТРИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ	113
Опыт 1. Приготовление раствора из сухой соли	114
Опыт 2. Приготовление раствора методом разбавления	115
Опыт 3. Определение концентрации раствора титрованием	116

Опыт 4. Определение водородного показателя растворов	118
Опыт 5. Гидролиз карбоната натрия	119
Опыт 6. Ионообменные реакции в растворе карбоната натрия	121
Лабораторная работа 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА АММОНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ	122
Опыт 1. Приготовление раствора из сухой соли	122
Опыт 2. Приготовление раствора методом разбавления	124
Опыт 3. Определение концентрации раствора титрованием	124
Опыт 4. Определение водородного показателя растворов	126
Опыт 5. Гидролиз хлорида аммония	126
Опыт 6. Ионообменные реакции в растворе хлорида аммония	129
Лабораторная работа 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ	131
Опыт 1. Определение электропроводности раствора	131
Опыт 2. Определение степени и константы диссоциации слабого электролита	133
Опыт 3. Определение водородного показателя	135
Опыт 4. Сравнение химической активности кислот	136
Опыт 5. Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов	137
ЗАДАНИЯ КОЛЛОКВИУМА	138
Теоретический раздел	138
Экспериментальная часть	141
ПРИЛОЖЕНИЯ	143
Приложение I. Плотность водных растворов некоторых неорганических соединений при 20 °С	143
Приложение II. Общая характеристика растворимости неорганических веществ в воде при 20 °С	144
Приложение III. Растворимость в воде твердых и жидких веществ при различных температурах	145
Приложение IV. Выражения и численные значения произведения растворимости некоторых нерастворимых веществ	147
Приложение V. Константы диссоциации слабых электролитов и электролитов средней силы в водных растворах	148
Приложение VI. Коэффициенты активности некоторых ионов	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	150
СОДЕРЖАНИЕ	152

Николай Фёдорович СТАСЬ
Людмила Дмитриевна СВИНЦОВА

Химия растворов

Учебное пособие

Научный редактор Н.Ф.Стась

Редактор О.Н.Свинцова

Подписано к печати 20.02.06. Формат:60х84/16. Бумага офсетная.

Печать RISO. Усл. печ. л. 8,95. Уч-изд. л. 8,11.

Заказ № . Тираж 100 экз. Цена свободная.

Издательство ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.