

## 4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

### 4.1. Основные понятия о растворах. Равновесия в растворах

Практически все жидкости, встречающиеся в природе, представляют собой растворы: морская вода – раствор большого числа неорганических и органических веществ в воде, нефть – раствор многих, как правило, органических, компонентов. Растворы широко представлены в технике и повседневной практике человека.

Растворы – гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.

Простейшие составные части растворов (компоненты) обычно могут быть выделены в чистом виде; их смешением можно вновь получить раствор любого допустимого состава.

Классификация растворов основана на различных признаках. В зависимости от размера растворенных частиц (степени дисперсности), их делят на истинные, коллоидные и взвеси. В зависимости от концентрации растворенного вещества растворы делят на концентрированные и разбавленные. В зависимости от характера растворителя растворы бывают водные и неводные. В зависимости от агрегатного состояния растворы могут быть на газообразные, жидкие, твердые.

В *истинных растворах* частицы растворенного вещества имеют размеры, обычные для молекул и ионов и не превышают 1 нм ( $1 \cdot 10^{-9}$  м). То есть все компоненты находятся в молекулярно-дисперсном состоянии; они равномерно распределены в виде отдельных атомов, молекул, ионов или в виде групп из сравнительно небольшого числа этих частиц. Истинный раствор – это сложная равновесная химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия.

Истинные растворы – это системы термодинамически равновесные, при неизменных условиях они устойчивы долгое время. Растворы по агрегатному состоянию бывают жидкими, газообразными и твердыми.

Растворы состоят из растворителя (растворителей), растворенного вещества (веществ) и продуктов их взаимодействия. Понятия растворенного вещества и растворителя условны, так как все компоненты раствора термодинамически равноценны. Обычно основной компонент называют растворителем, а остальные компоненты – растворенными веществами. Если один из компонентов находится в том же агрегатном

состоянии, что и раствор (например, является жидкостью), а другие – в другом агрегатном состоянии (газы или твердые вещества), то растворителем считают вещество, определяющее агрегатное состояние раствора (жидкость). Но растворитель, растворенные вещества и образованный ими раствор могут находиться в одном агрегатном состоянии (этиловый спирт и вода), тогда растворителем считают тот компонент, содержание которого больше, или оба компонента считают растворителями, тогда говорят о сложном растворителе.

Все растворители можно разделить на водные и неводные, простые и сложные, неорганические и органические, полярные и неполярные, протонные и апротонные.

Состав раствора выражают концентрацией растворенных веществ. Вещества, растворяющиеся друг в друге в любых пропорциях с образованием истинных растворов, называют полностью взаиморастворимыми. Такими веществами являются все газы, многие жидкости (например, этиловый спирт – вода, глицерин – вода, бензол – бензин), некоторые твердые вещества (например, серебро – золото). Но большинство веществ смешиваются в определенных пропорциях. Известны также вещества, совсем не растворяющиеся одно в другом, например, вода и ртуть.

В курсе неорганической химии мы наиболее часто будем встречаться с водными растворами, на их примере и рассмотрим основные понятия о растворах.

*Растворимость* данного вещества – это его способность образовывать растворы с другими веществами.

Количественно *растворимость* газа, жидкости или твердого тела измеряется концентрацией их насыщенного раствора при данной температуре. Обычно растворимость выражается массой растворенного вещества, приходящейся на 100 г воды. Эта величина называется *коэффициентом растворимости*. Можно растворимость выразить и в других единицах: молярности, массовой доле, объемной доле.

Содержание растворенного вещества в *насыщенном* растворе равно, в *ненасыщенном* растворе меньше и *пересыщенном* больше его растворимости при данной температуре.

Предсказать растворимость трудно, но некоторые закономерности есть.

1) Подобное растворяется в подобном. Неполлярные вещества ( $O_2$ , галогены) плохо растворяются в воде, но лучше растворяются в неполярных растворителях.

2) Высокая растворимость может быть следствием образования водородных связей (спирт-вода).

При растворении наблюдаются энергетические и объемные эффекты, следовательно, нужно рассмотреть процесс растворения с позиций термодинамики. Вспомним, процесс протекает самопроизвольно, если изменение энергии Гиббса при этом отрицательно. Изменение энергии Гиббса, выражается уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

При растворении любого вещества в растворителе протекает комплекс процессов:

1. Разрушаются межмолекулярные и химические (в случае электролитов) связи внутри растворяемого вещества ( $\Delta H_1$  и  $\Delta S_1$ ).

2. Разрушаются межмолекулярные и водородные (в случае воды) связи внутри растворителя ( $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$ ).

3. Осуществляется физический перенос и перераспределение веществ (диффузия) ( $\Delta H_3$  и  $\Delta S_3$ ).

4. Образуются новые химические и межмолекулярные связи между растворенным веществом и растворителем (сольватация, а для водных растворов – гидратация) ( $\Delta H_{\text{сольв.}}$  и  $\Delta S_{\text{сольв.}}$ ).

Тогда:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_{\text{сольв.}}$$

Первые три процесса требуют энергии, являются эндотермическими ( $\Delta H_1; \Delta H_2; \Delta H_3 > 0$ ). Все три процесса идут с увеличением энтропии, «беспорядок» в результате их протекания увеличивается ( $\Delta S_1; \Delta S_2; \Delta S_3 < 0$ ). Процесс сольватации – экзотермический процесс, образуются новые связи, энергия выделяется ( $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ ). При этом увеличивается «порядок» и энтропия уменьшается ( $\Delta S_{\text{сольв.}} > 0$ ).

Величина и знак  $\Delta H_{\text{растворения}}$  и  $\Delta S_{\text{растворения}}$  будут определяться в основном тем, насколько прочные связи в растворяемом веществе разрушаются и образуются между частицами растворенного вещества

и растворителя. Есть вещества, которые образуют растворы во всем интервале концентраций, но, как правило, есть некоторый предел растворимости, когда образуется насыщенный раствор – раствор в равновесии с осадком или донной фазой ( $\Delta G = 0$ ). Рассмотрим примеры растворения газов, жидкостей и твердых веществ.

*Газы* в отсутствие химического взаимодействия смешиваются друг с другом в любых пропорциях, и в этом случае говорить о насыщении нет смысла. Однако при растворении газа в жидкости существует некая предельная концентрация, зависящая от давления и температуры. Так как в газовой фазе, взаимодействие между частицами мало, то  $\Delta H_1 \approx 0$ ,  $\Delta H_2 > 0$ ,  $\Delta H_3 > 0$ . В случае отсутствия химического взаимодействия газа с растворителем ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  в воде)  $\Delta H_{\text{сольв}}$  имеет небольшое отрицательное значение и, следовательно,  $\Delta H_{\text{растворения}}$  имеет небольшое отрицательное значение, то есть растворение газа в жидкости – процесс экзотермический. Раствор – система более упорядоченная, чем газ, следовательно,  $\Delta S_{\text{растворения}}$  всегда отрицательна. Из уравнения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ясно, что отрицательное значение  $\Delta G$  будет только тогда, когда  $\Delta H$  имеет значительную отрицательную величину, т. е. велико взаимодействие газа с растворителем ( $HCl$ ,  $NH_3$ ), а температура невелика. Растворимость увеличивается при наличии химического взаимодействия между газом и растворителем. Растворимость газов в жидкости уменьшается с увеличением температуры.

Растворимость *жидкостей* в жидкостях может быть полной (спирт–вода) или ограниченной – вода–анилин. Взаимная растворимость двух жидкостей определяется тем, насколько сходно строение их молекул. Для неполярных жидкостей характерны слабые межмолекулярные взаимодействия, поэтому молекулы одной жидкости легко проникают между молекулами другой, жидкости хорошо смешиваются. Напротив, полярные и неполярные жидкости, например, вода и углеводороды, смешиваются друг с другом плохо. В некоторых случаях взаимная растворимость двух частично смешивающихся жидкостей увеличивается при понижении температуры. Этот эффект наблюдается в том случае, когда при смешивании выделяется тепло, обычно в результате химической реакции.

*Твердые вещества* проявляют ограниченную растворимость в жидкостях. Их насыщенные растворы имеют при данной температуре определенный состав, который зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Для разрушения кристаллической решетки

твердого вещества необходима значительная энергия, при этом беспорядок увеличивается. При взаимодействии частиц растворившегося вещества с растворителем образуются новые связи, и энергия выделяется –  $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$ , а  $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$  – происходит упорядочение молекул растворителя вокруг молекул растворенного вещества. Следовательно, знак  $\Delta G$ , при данной температуре будет определяться тем, насколько прочными были связи в кристалле растворяемого вещества и насколько прочными образуются связи между растворителем и растворенным веществом.

Растворение твердых веществ в жидкостях может сопровождаться как поглощением, так и выделением тепла, и, следовательно, растворимость твердых веществ с увеличением температуры может, как увеличиваться, так и уменьшаться.

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав, описываемый с помощью понятия концентрация раствора. Способов выражения концентрации растворов несколько.

**Массовая доля растворенного вещества**  $w_{(B)}$  – это безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества (В) к общей массе раствора  $m$ :

$$w_{(B)} = m_{(B)} / m.$$

Массовую долю растворенного вещества  $w_{(B)}$  (устаревшее название – процентная концентрация) обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества – хлорида кальция в воде равна 0,06 или 6 %. Это означает, что в растворе  $\text{CaCl}_2$  массой 100 г содержится хлорид кальция массой 6 г и вода массой 94 г.

**Молярная концентрация** измеряется в моль/л и обозначается  $C_M$  или  $M$ . Она показывает, сколько моль растворенного вещества (В) содержится в 1 литре раствора.

$$\tilde{N}_{(B)} = \frac{n_{(B)}}{V} = \frac{m_{(B)}}{M_{(B)}V},$$

где  $M_{(B)}$  – молярная масса растворенного вещества (г/моль);  $n_{(B)}$  – количество растворенного вещества (моль);  $V$  – объем раствора (л). Например, 2 М NaOH – двухмолярный раствор гидроксида натрия. Один литр такого раствора содержит 2 моль вещества или 80 г ( $M_{(\text{NaOH})} = 40$  г/моль).

**Моляльная концентрация** ( $C$ , Мл) выражается количеством молей растворенного вещества в 1000 г растворителя (А).

$$\tilde{N}_{(B)} = \frac{n_{(B)}}{m_{(A)}} = \frac{m_{(B)} 1000}{M_{(B)} (m_{(B)} + m_{(A)})},$$

где  $n_{(B)}$  – количество растворенного вещества (моль);  $m_{(B)}$  и  $m_{(A)}$  – массы растворенного вещества и растворителя (г) соответственно.

**Молярная концентрация эквивалента, «нормальность»** – количество эквивалентов данного вещества в 1 литре раствора. Нормальную концентрацию выражают в моль-экв/л. Для записи концентрации таких растворов используют сокращения «н» или «N». Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв/л, называют децинормальным и записывают как 0,1 н.

$$C_N = zC_M = z \frac{n}{V} = \frac{1}{f} \cdot \frac{n}{V},$$

где  $n$  – количество растворенного вещества (моль);  $V$  – объем раствора (л);  $z$  – число эквивалентности;  $f$  – фактор эквивалентности.

Так как нормальность может быть определена только для данной реакции, то в разных реакциях величина нормальности одного и того же раствора может оказаться неодинаковой. Так, одномолярный раствор  $H_2SO_4$  будет однонормальным, когда он предназначается для реакции со щелочью с образованием гидросульфата  $NaHSO_4$ , и двухнормальным в реакции с образованием  $Na_2SO_4$ .

Еще одним способом выражения концентрации является **молярная доля  $X$**  – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов в системе:

$$X_B = \frac{v_B}{v_A + v_B} = \frac{v_B}{\sum v_i}.$$

При пересчете массовой доли вещества в молярную концентрацию и наоборот, необходимо помнить, что массовая доля рассчитывается на определенную массу раствора, а молярная концентрация и

нормальная концентрация – на объем, поэтому для пересчета необходимо знать плотность раствора. Если мы обозначим:  $\omega$  – процентная концентрация;  $C_M$  – молярная концентрация;  $N$  – нормальная концентрация;  $m_э$  – эквивалентная масса;  $\rho$  – плотность раствора;  $M$  – молярная масса, то формулы для пересчета из процентной концентрации будут следующими:

$$C_M = (\omega \cdot \rho \cdot 10) / M,$$

$$N = (\omega \cdot \rho \cdot 10) / m_э.$$

Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию в нормальную и наоборот. Если эквивалентная масса вещества равна мольной массе (например, для  $HCl$ ,  $KCl$ ,  $KOH$ ), то нормальная концентрация равна молярной концентрации. Так, 1 н. раствор соляной кислоты будет одновременно 1 М раствором. Однако для большинства соединений эквивалентная масса не равна мольной и, следовательно, нормальная концентрация растворов этих веществ не равна молярной концентрации.

Для пересчета из одной концентрации в другую можно использовать формулы

$$C_M = (N \cdot m_э) / m,$$

$$N = (M \cdot m) / \mathcal{E}.$$

### ***Растворы неэлектролитов***

Неэлектролитами называются вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Неэлектролиты – это вещества с неполярной или малополярной ковалентной связью, в растворах они находятся в виде молекул.

Разбавленные растворы неэлектролитов проявляют коллигативные свойства, то есть такие свойства и закономерности, которые зависят только от количества частиц в растворе (концентрации) и не зависят от природы этих частиц.

## Первый закон Рауля

*Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.*

$$P_A = P_A^0 X_B,$$

где  $P_A^0$  – давление пара чистого растворителя,  $P_A$  – давление пара растворителя над раствором,  $X_B$  – мольная доля растворенного вещества.

Этот закон можно выразить в другом виде:

*Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества:*

$$\frac{(P_A^0 - P_A)}{P_A^0} = X_B.$$

## Второй закон Рауля

Изменение температуры кристаллизации и температуры кипения раствора.

Замерзание растворов можно охарактеризовать величиной понижения температуры замерзания  $\Delta T_{\text{зам}}$ , равной разности между температурой замерзания чистого растворителя  $T_{\text{зам}}^0$  и температурой начала кристаллизации раствора  $T_{\text{зам}}$ :

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.}}^0 - T_{\text{зам.}}$$

Понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T_{\text{зам}}$  прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{крио.}} C_{\text{мл}} = K_{\text{крио.}} \frac{m_B}{M_B m_A},$$



где  $K_{\text{крио}}$  – криоскопическая постоянная растворителя – определяется природой растворителя (для воды  $K_{\text{крио}} = 1,86$ ), В – растворенное вещество, А – растворитель

Температура кипения растворов нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении.

Повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ  $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$  пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, прямо пропорционально моляльной концентрации раствора. Коэффициент пропорциональности Е есть эбуллиоскопическая постоянная растворителя (для воды  $E=0,52$ ), не зависящая от природы растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E C_{\text{мл}} = E \frac{m_B}{M_B m_A}.$$

В общем виде второй закон Рауля:

*Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.*

Второй закон Рауля является следствием из первого; данный закон справедлив только для бесконечно разбавленных растворов.

*Осмотическое давление разбавленных растворов.* Растворенное вещество стремится равномерно распределиться по всему объему раствора. Происходит диффузия – переход молекул растворенного вещества через поверхность раздела в растворитель и одновременно молекул растворителя в раствор. Такая встречная, двухсторонняя диффузия растворенного вещества и растворителя продолжается до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия или пока энтропия системы не станет максимальной. Можно сделать диффузию односторонней, разделив некоторый раствор и растворитель полупроницаемой перегородкой (мембраной), проницаемой для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества. Если сосуд 1, закрытый внизу полупроницаемой перегородкой 2 и наполненный водным раствором какого-либо вещества, например сахарозы, поместить в сосуд 3 с водой, то вода будет проходить из со-

суда 3 в сосуд 1 (рис. 37). Явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется **осмосом**. Через некоторое время объем раствора в сосуде 1 увеличится, и его уровень поднимется выше уровня растворителя в сосуде 3 на высоту  $h$ . В результате увеличения объема раствора в сосуде 1 возникает гидростатическое давление, называемое осмотическим давлением –  $\pi$ , которое количественно оценивается высотой  $h$  подъема жидкости в сосуде 1.

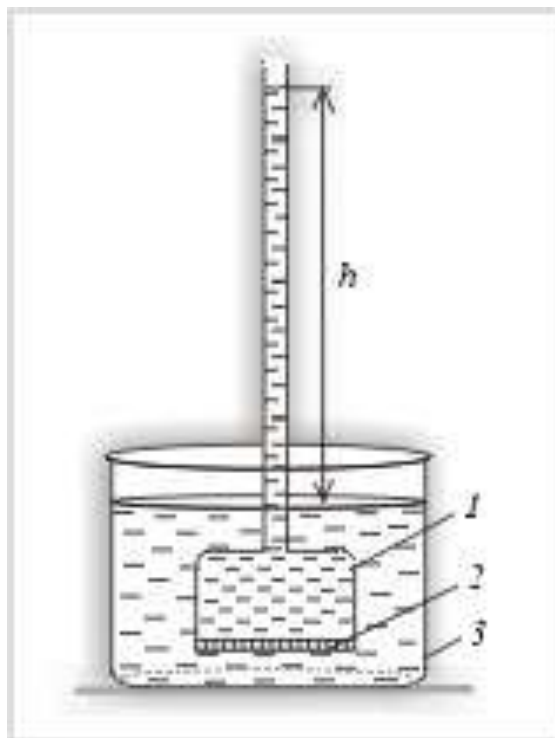


Рисунок 37 – Прибор для определения осмотического давления

Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры. Эта зависимость (принцип Вант-Гоффа) выражается уравнением:

$$\pi = C_M RT = \frac{m_B RT}{M_B V}.$$

*Осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.*

## **Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации**

Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов, которые проводят электрический ток – растворов электролитов. Растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные. Для учета этих отклонений вносят поправку – изотонический коэффициент  $i$ :

$$\pi = iCRT = i \frac{m_B RT}{M_B V}.$$

Аналогичная поправка вносится в законы Рауля:

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_{\text{мл}} = iE \frac{m_B}{M_B m_A};$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = iK_{\text{крио.}} C_{\text{мл}} = iK_{\text{крио.}} \frac{m_B}{M_B m_A}.$$

Изотонический коэффициент определяется следующим образом:

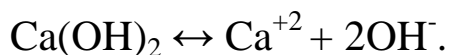
$$i = \frac{\pi^{\text{ýêñì äð.}}}{\pi^{\text{ò äî ð.}}} = \frac{\Delta \hat{O}_{\hat{E} \hat{e} \hat{i}}^{\text{ýêñì äð.}}}{\Delta \hat{O}_{\hat{E} \hat{e} \hat{i}}^{\text{ò äî ð.}}} = \frac{\Delta \hat{O}_{\hat{\zeta} \hat{a} \hat{i}}^{\text{ýêñì äð.}}}{\Delta \hat{O}_{\hat{\zeta} \hat{a} \hat{i}}^{\text{ò äî ð.}}}.$$

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, причем с разбавлением раствора  $i$  возрастает до некоторого целочисленного значения.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус и В. Оствальд<sup>11</sup> в 1887 году предложили теорию электролитической диссоциации:

<sup>11</sup> **Вильгельм Фридрих Оствальд** (1853–1932) балтийский немец физикохимик и философ-идеалист Профессор Рижского политехнического училища, Лейпцигского университета. В 1909 году стал лауреатом Нобелевской премии по химии «за изучение природы катализа и основополагающие исследования скоростей химических реакций».

1. Электролиты в растворах распадаются – диссоциируют на ионы.
  2. Диссоциация является обратимым равновесным процессом.
- Например,



Основоположники теории электролитической диссоциации считали, что образование раствора из растворителя и растворенного вещества процесс физический, то есть отсутствует взаимодействие между компонентами раствора. Другой точки зрения придерживался великий русский химик Д.И. Менделеев. Изучая тепловые эффекты растворения веществ, он пришел к выводу, что между растворенным веществом и растворителем осуществляется химическое взаимодействие. Объединить физическую и химическую теорию растворов удалось русским химикам И.А. Каблукову<sup>12</sup> и В.А. Кистяковскому<sup>13</sup>. Они предложили механизм диссоциации электролитов на ионы, в котором решающую роль играет взаимодействие молекул или кристаллов растворяемого вещества с молекулами растворителя.

Попадая в раствор, кристаллы или молекулы вещества оказываются окруженными молекулами растворителя и связаны с ним силами ион-дипольного или диполь-дипольного взаимодействия. Взаимодействие с молекулами растворителя приводит к разрыву ионных или ковалентных полярных связей между частиц растворенного вещества. Этот разрыв происходит по гетеролитическому типу, то есть из молекул образуются заряженные частицы – ионы, ионы окружены молекулами растворителя – сольватированы  $\text{A}^+_{(\text{solv})}$ . Если растворителем является вода, то сольватацию называют гидратация или акватация  $\text{A}^+_{(\text{aq})}$ . Схематически диссоциацию вещества на ионы можно представить схемой (рис. 38).

Таким образом, образование раствора можно представить, как физико-химический процесс – диссоциация молекул и кристаллов происходит с образованием сольватированных ионов, но связь растворитель – ион менее прочная, чем ковалентная или ионная химическая связь.

---

<sup>12</sup>**Иван Алексеевич Каблуков** (1857–1942) – российский и советский физикохимик, заслуженный профессор Московского университета.

<sup>13</sup>**Владимир Александрович Кистяковский** (1865–1952) – российский и советский физикохимик, академик АН СССР.

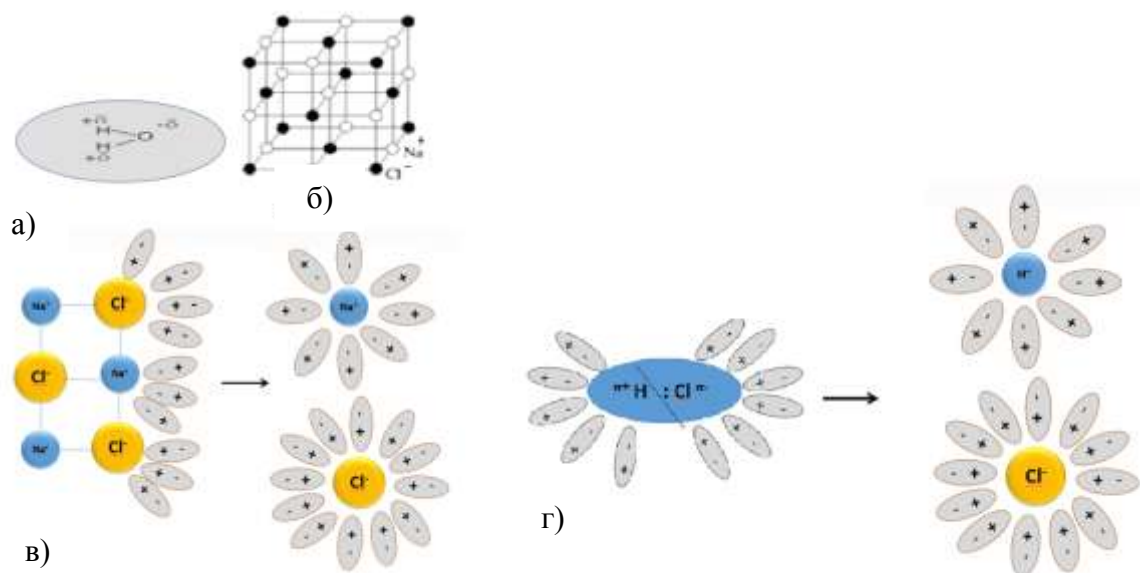
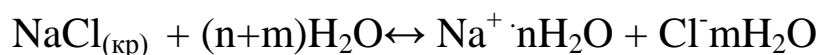
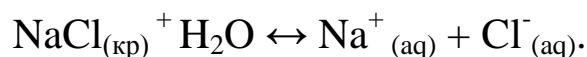


Рисунок 38 – Схема механизма электролитической диссоциации:  
*а – диполь молекулы воды; б – кристалл хлорида натрия; в – ион-дипольный механизм диссоциации; г – диполь-дипольный механизм диссоциации*

Диссоциацию хлорида натрия можно записать при помощи уравнения:



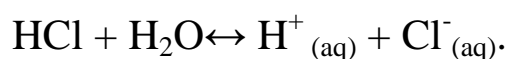
или



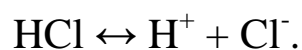
Упрощенная запись этого уравнения:



Диссоциация соляной кислоты идет с образованием гидратированного иона водорода (вернее иона гидроксония) и хлорид-иона:



Упрощенная запись:



Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие *степень диссоциации*  $\alpha$ , которая равна отношению числа молекул  $n$ , распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества  $N$ :

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

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры.

По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ( $\alpha \geq 0,7$ ), средней силы ( $0,3 < \alpha < 0,7$ ) и слабые ( $\alpha \leq 0,3$ ).

К **сильным электролитам** относятся почти все соли (кроме  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ), некоторые неорганические кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}$ ), щелочи ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ); к слабым электролитам относятся все органические кислоты, вода, раствор  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Электролитами средней силы являются некоторые неорганические кислоты:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Истинная степень диссоциации сильных электролитов равна 1 (то есть диссоциация полная), однако в растворах с достаточно высокими концентрациями сольватированные ионы оказывают влияние друг на друга. Это влияние приводит к тому, что свойства раствора (например, электропроводность) указывают на неполную диссоциацию электролита. Для сильных электролитов введено понятие **кажущаяся степень диссоциации**. Кажущаяся степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом соотношением:

$$\alpha_{\text{каж.}} = i - 1 / n - 1$$

или

$$i = n\alpha_{\text{каж.}} - \alpha_{\text{каж.}} + 1,$$

где  $n$  – количество ионов, на которые диссоциирует данный электролит.

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым, и в системе существует динамическое равновесие. Количественно равновесие может быть описано константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоции-

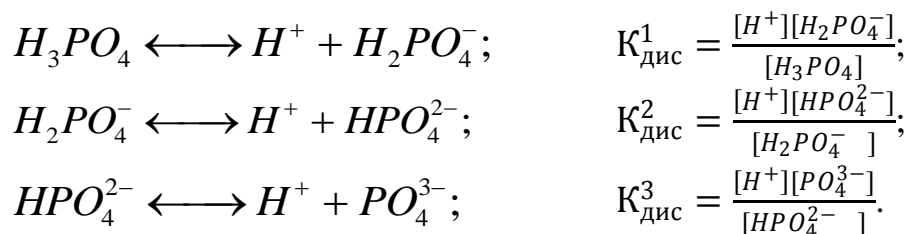
рованных молекул. Константа равновесия диссоциации называемой константой диссоциации. Для некоторого электролита, распадающегося в растворе на ионы в соответствии с уравнением



константа диссоциации выразится следующим соотношением:

$$K = \frac{[A^{x+}]^a [B^{y-}]^b}{[A_a B_b]}.$$

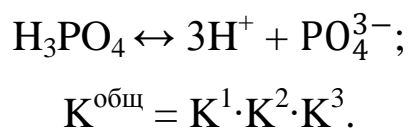
Диссоциация слабых электролитов протекает ступенчато, например, фосфорная кислота диссоциирует на ионы по трем ступеням:



Ступенчатые константы диссоциации чаще всего уменьшаются от первой ступени к последующим:

$$K^1 > K^2 > K^3.$$

Общая константа диссоциации характеризует суммарный процесс:



Степень диссоциации и константа диссоциации связаны между собой уравнением

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

где  $C$  – молярная концентрация растворенного вещества.

Для разбавленных растворов слабых электролитов  $\alpha \ll 1$ , тогда  $1 - \alpha \approx 1$ , константа диссоциации и степень диссоциации связаны упрощенным уравнением (*закон разбавления Оствальда*):

$$K = \alpha^2 C; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

### ***Ионизация воды. pH растворов***

Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по реакции:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

В знаменателе дроби – концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно считать постоянной и определить в 1 л, приняв массу 1 л воды за 1000 г,

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 / 18 = 55,56 \text{ молей.}$$

Тогда:

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

или

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

Величина  $K_w$  называется **ионное произведение воды**.

В чистой воде, не содержащей даже растворенных газов, концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны (раствор нейтрален). Тогда:

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

В других случаях эти концентрации не совпадают: в кислых растворах преобладают ионы  $\text{H}^+$ , в щелочных – ионы  $\text{OH}^-$ . Но их произведение в любых водных растворах постоянно, поэтому если увеличить концентрацию одного из этих ионов, то концентрация другого иона уменьшится во столько же раз.



Так, в слабом растворе кислоты, в котором  $[H^+] = 10^{-5}$  моль/л,  $[OH^-] = 10^{-9}$  моль/л, а их произведение по-прежнему равно  $10^{-14}$ . Аналогично в щелочном растворе при  $[OH^-] = 3,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а  $[H^+] = 10^{-14}/3,7 \cdot 10^{-3} = 2,7 \cdot 10^{-11}$  моль/л.

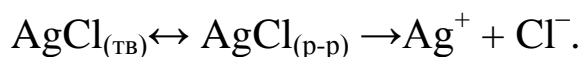
На практике оперировать такими числами неудобно. Поэтому принято для концентрации ионов водорода в растворе указывать показатель степени 10, взятый с обратным знаком. Этот показатель степени получил название водородного показателя, а сокращенно рН. Таким образом, по определению,

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

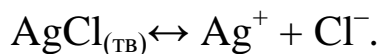
При комнатной температуре в нейтральных растворах  $pH = 7$ , в кислых растворах  $pH < 7$ , а в щелочных  $pH > 7$ . Значение рН водного раствора можно определить с помощью индикаторов.

### ***Растворимость малорастворимых электролитов. Произведение растворимости***

При растворении солей – сильных электролитов на границе раствор – нерастворимый остаток растворяемого вещества устанавливается равновесие, например:



Процесс растворения обратим и протекает медленно, а диссоциация сильных электролитов в разбавленных растворах протекает быстро и нацело. Таким образом, в растворе отсутствуют молекулы  $AgCl_{(р-р)}$  и равновесие можно записать:



Запишем выражение для константы этого равновесия:

$$K_{равн} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]},$$

где  $[Ag^+]$  и  $[Cl^-]$  равновесные концентрации ионов в момент наступления равновесия между раствором и осадком нерастворенной соли, то есть в насыщенном растворе.

Концентрация твердого вещества в константе не учитывается, так как является величиной постоянной. Тогда

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

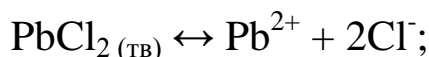
Константа  $K$  носит название *произведения растворимости (ПР)*. Концентрация вещества в насыщенном растворе называется его растворимостью  $L$ .

$$[Ag^+] = L; \quad [Cl^-] = L;$$

$$ПР = [Ag^+][Cl^-] = L^2;$$

$$L_{AgCl} = \sqrt{ПР}.$$

Еще один пример – растворимость хлорида свинца:

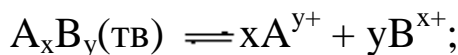


$$[Pb^{2+}] = L; \quad [Cl^-] = 2L;$$

$$ПР = [Pb^{2+}][Cl^-][Cl^-] = [Pb^{2+}][Cl^-]^2;$$

$$ПР = L(2L)^2 = 4L^3; \quad L = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}}.$$

В общем виде для равновесия:



$$ПР = [A]^x[B]^y = (xL)^x (yL)^y;$$

$$L = \sqrt[x+y]{\frac{ПР}{x^x y^y}}.$$

Таким образом, произведение концентраций ионов в насыщенном растворе, возведенных в соответствующие степени, представляет собой

величину, постоянную при данной температуре. Значение  $ПР$  для малорастворимых соединений приведены в справочных таблицах. Зная  $ПР$ , можно рассчитать растворимость вещества.

Поскольку при данной температуре  $ПР$  вещества постоянно, растворимость малорастворимого электролита уменьшается, если к его раствору добавить электролит, имеющий общий ион с малорастворимым электролитом.

*Условия образования осадков*

$ПР = [A]^x[B]^y$  – насыщенный раствор. Осадок не выпадает.

$ПР > [A]^x[B]^y$  – раствор ненасыщенный. Осадок не выпадает.

$ПР < [A]^x[B]^y$  – раствор пересыщенный раствор. Выпадает осадок.

В насыщенном растворе при данной температуре значение  $ПР$  осадка не зависит от концентрации отдельных ионов, составляющих осадок, и остается постоянной величиной при изменении их концентрации в определенных пределах.

Увеличение концентрации одного из ионов в растворе должно приводить к уменьшению концентрации другого до тех пор, пока произведение их активностей не станет равным  $ПР$ , поэтому введение в раствор одного из ионов, входящих в состав осадка, в виде хорошо растворимого электролита, должно уменьшать растворимость осадка. Так как малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций ионов больше величины его  $ПР$ , то добавляя к ненасыщенному раствору электролит с одноименным ионом, можно превратить его в насыщенный, затем пересыщенный раствор и вызвать образование осадка.

Растворимость осадка зависит также от концентрации посторонних ионов, присутствующих в растворе. В растворе сильного электролита малой концентрации, (менее  $10^{-4}$  М), катионы и анионы удалены друг от друга на значительные расстояния. В этих условиях ионы можно считать независимыми друг от друга.

Однако с ростом концентрации электролита начинает во все большей степени сказываться электростатическое взаимодействие ионов. Это взаимодействие приводит к тому, что каждый ион стремится окружить себя ионами противоположного знака, создать вокруг себя сферу из противоположно заряженных частиц. Естественно, что те реакции, в которых участвуют отдельные ионы, будут протекать так, как будто число ионов уменьшилось, то есть эффективная, действующая концентрация стала меньше действительной. При этом раствор становится как бы ненасыщенным, и часть осадка растворя-

ется. Явление увеличения растворимости осадка под влиянием посторонних солей, находящихся в растворе, получило название солевого эффекта.

Согласно принципу Ле-Шателье, в тех случаях, когда при растворении соли происходит выделение тепла растворимость этой соли при повышении температуры уменьшается. В случае большинства солей растворение сопровождается поглощением тепла, и растворимость таких солей при повышении температуры возрастает.

### ***Ионные реакции в растворе***

Реакции ионного обмена – это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

#### *Правила составления ионных уравнений реакций*

1. Нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды, некоторые кислоты, основания и соли) записывают в молекулярной форме.

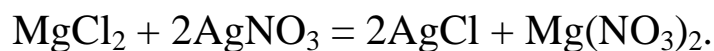
2. В реакциях используют растворы веществ, поэтому даже малорастворимые вещества находятся в растворах в виде ионов.

3. Если малорастворимое вещество образуется в результате реакции, то при записи ионного уравнения его считают нерастворимым.

4. Сумма электрических зарядов ионов в левой и в правой части уравнения должна быть одинаковой.

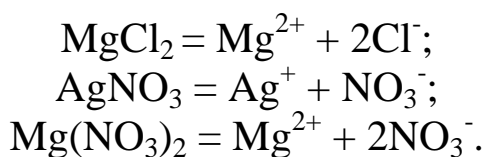
#### *Порядок составления ионных уравнений реакции*

1. Записывают молекулярное уравнение реакции

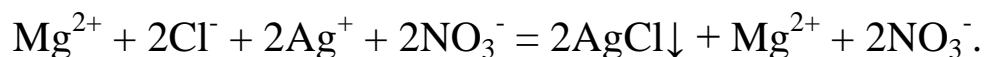


2. Определяют растворимость каждого из веществ с помощью таблицы растворимости (в данном случае нерастворимое вещество – хлорид серебра).

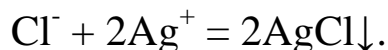
3. Записывают уравнения диссоциации растворимых в воде исходных веществ и продуктов реакции:



4. Записывают полное ионное уравнение реакции

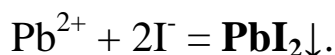
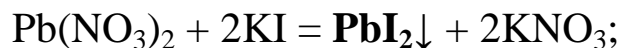


5. Составляют сокращенное ионное уравнение, сокращая одинаковые ионы с обеих сторон:

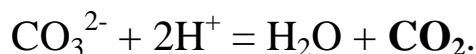


### *Условия необратимости реакций ионного обмена*

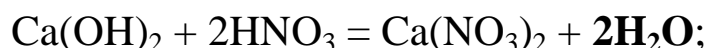
1. Если образуется осадок:



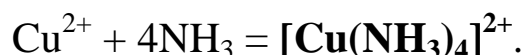
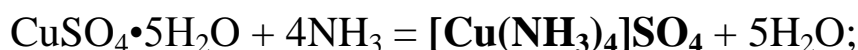
2. Если выделяется газ:



3. Если образуется малодиссоциированное вещество ( $\text{H}_2\text{O}$ ):



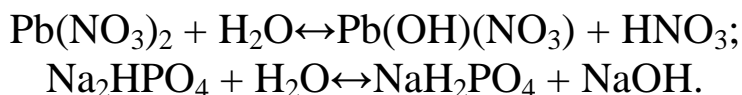
4. Если образуются комплексные соединения (малодиссоциированные комплексные ионы):



В тех случаях, когда нет ионов, которые могут связываться между собой с образованием осадка, газа, малодиссоциированных соединений или комплексных ионов реакции обмена обратимы.

## Гидролиз солей

*Гидролиз* – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита. В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением pH раствора. Большинство реакций гидролиза обратимы:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:

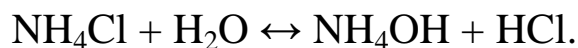


Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или ионов.

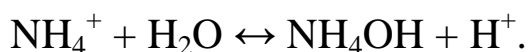
Способность солей подвергаться гидролизу зависит как от свойств ионов, образующих соль, так и от внешних факторов. Все соли по способности к гидролизу можно разделить на 4 типа:

*I. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты* (например, LiBr, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды (pH = 7). Практически не гидролизуются также и труднорастворимые соли (CaCO<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

*II. Соли слабого основания и сильной кислоты* гидролизуются по катиону:

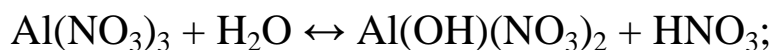


В ионной форме:

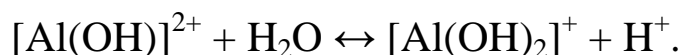
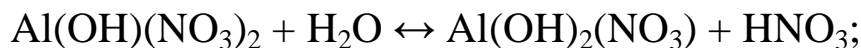


Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

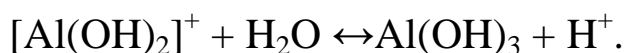
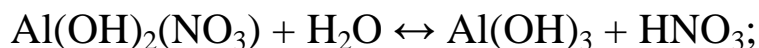
1 степень:



2 степень:

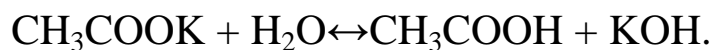


3 степень:

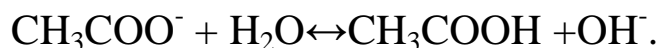


Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй ступени и совсем слабо – по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода, процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры. (В этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени). При гидролизе по катиону реакция раствора кислая  $\text{pH} < 7$ .

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

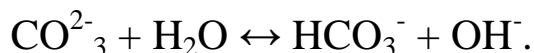
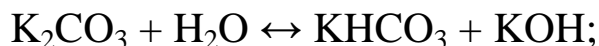


В ионной форме:

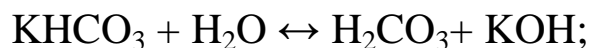


Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1 степень:

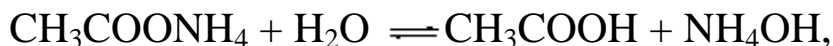


2 степень:

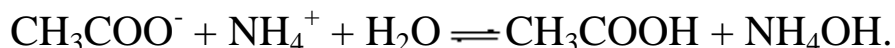


Первая степень гидролиза протекает в значительной степени, а вторая – слабо, о чем свидетельствует рН раствора карбоната и гидрокарбоната калия. Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз по второй ступени. Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы  $\text{OH}^-$ , водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ).

*IV Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону и по аниону:*



или в ионной форме:



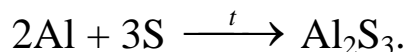
Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, то есть от их констант диссоциации ( $K_{\text{дис}}$ ). Если  $K_{(\text{основания})} > K_{(\text{кислоты})}$ , то  $\text{pH} > 7$ ; если  $K_{(\text{основания})} < K_{(\text{кислоты})}$ , то  $\text{pH} < 7$ .

В случае гидролиза  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :  $K_{(\text{NH}_4\text{OH})} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной ( $\text{pH} = 7-8$ ). Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо:



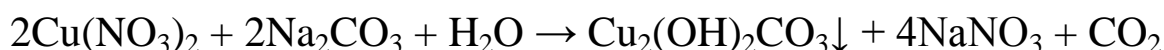


Поэтому сульфид алюминия не может существовать в водных растворах, может быть получен только «сухим способом», например, из элементов при высокой температуре:

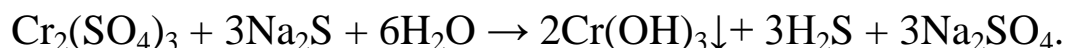
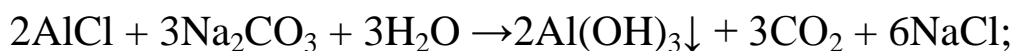


### ***Реакции обмена, сопровождаемые гидролизом***

К числу таких реакций относятся взаимодействия солей двухвалентных катионов (кроме  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) с водными растворами карбонатов натрия или калия, сопровождающиеся образованием осадков менее растворимых основных карбонатов:



Реакции взаимодействия солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:



### ***Количественные характеристики реакции гидролиза***

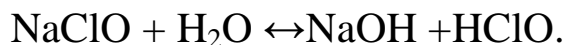
Как и процесс диссоциации, гидролиз можно охарактеризовать степенью гидролиза и константой гидролиза.

Степень гидролиза ( $a_{\text{гидр.}}$ ) – отношение числа гидролизированных молекул к общему числу растворенных молекул (выражается в процентах или долях):

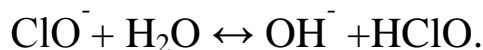
$$a_{\text{гидр.}} = ([\text{C}]_{\text{гидр.}} / [\text{C}]_{\text{раств.}}) \cdot 100 \, \%.$$

Степень гидролиза зависит от химической природы образующейся при гидролизе кислоты (основания) и будет тем больше, чем слабее кислота (основание) (в определенных равных условиях).

Рассмотрим соль гипохлорит натрия, образованную сильным основанием и слабой кислотой:



В ионной форме уравнение запишем:



Константа равновесия данной обратимой реакции равна:

$$K_p = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Вода – очень слабый электролит, ее равновесную концентрацию можно считать константой. В результате перемножения двух констант получается новая константа – константа гидролиза соли.

$$K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_\Gamma,$$

$$K_\Gamma = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}.$$

Применим выражение константы диссоциации воды:

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

тогда

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

Константа диссоциации  $\text{HClO}$  равна:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]}.$$

Запишем выражение для константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{[HClO]K_{H_2O}}{[ClO^{-}][H^{+}]}.$$

или

$$K_{\bar{A}} = \frac{K_w}{K_{\text{дис}HClO}}.$$

В общем случае при гидролизе по аниону:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a},$$

где  $K_a$  – константа диссоциации кислоты.

При гидролизе по катиону:

$$K_{\bar{A}} = \frac{K_w}{K_b},$$

где  $K_b$  – константа диссоциации основания.

При гидролизе и по катиону, и по аниону:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a K_b}.$$

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$\alpha_{\text{гидр}} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}.$$

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие системы называются «растворы»?
2. Какие растворы называются истинными?
3. Сформулируйте определение «растворимость вещества».
4. Какие способы выражения концентрации раствора вы знаете?
5. Дайте определение массовой доли растворенного вещества.
6. Дайте определение молярной концентрации.
7. Дайте определение моляльной концентрации.
8. Дайте определение мольной концентрации эквивалента.

Дайте определение «нормальности».

9. Дайте определение первого закона Рауля.
10. Дайте определение второго закона Рауля.
11. Какие вещества называются неэлектролитами?
12. Какие вещества называются электролитами?
13. Какой процесс называется осмосом?
14. Каковы основные положения теории электролитической диссоциации?
15. Дайте определение понятию «рН растворов».
16. Дайте определение понятию «произведение растворимости».
17. Какой процесс называется гидролиз солей?