

Растворы

Ч. 1 Введение.

Коллигативные свойства.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ



Дисперсные системы гетерогенные **системы** из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Обычно одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду в объеме которой распределена дисперсная фаза в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

Моно-/полидисперсные системы:

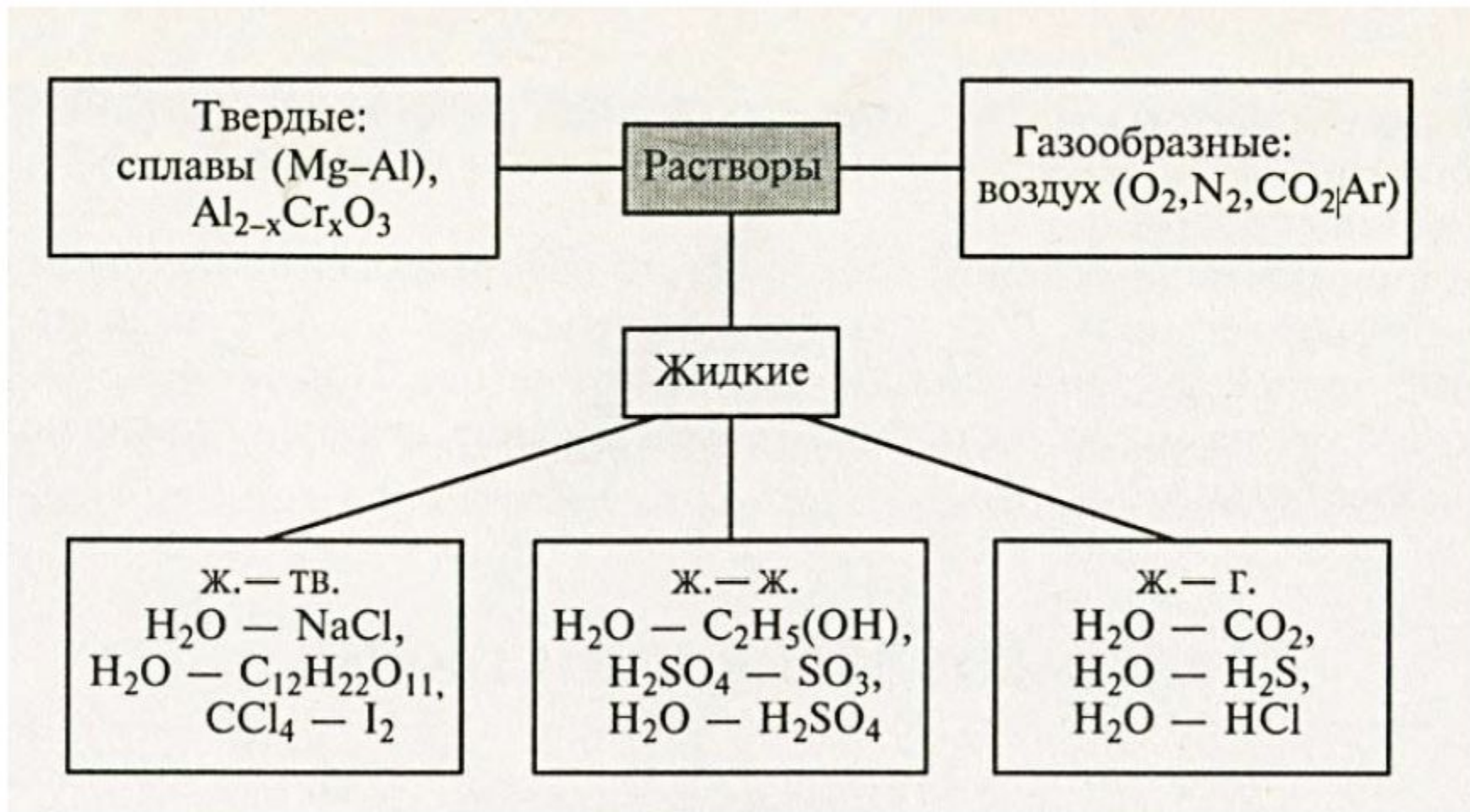
одинаковый / неодинаковый размер частиц дисперсной фазы.

Свободно/связнодисперсные системы:

отсутствие/наличие взаимодействие частиц в дисперсной фазе.

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	<u>Газ</u>	<u>Жидкость</u>	<u>Твердое тело</u>
<u>Газ</u>	-	Аэрозоли (туман)	Аэрозоли (дым)
<u>Жидкость</u>	Пена	Эмульсия (молоко)	Суспензия (коллоидные растворы)
<u>Твердое тело</u>	Пенопласт	Жемчуг, вода в парафине	Многие сплавы

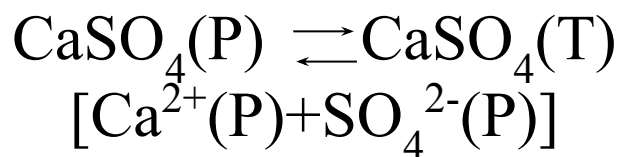
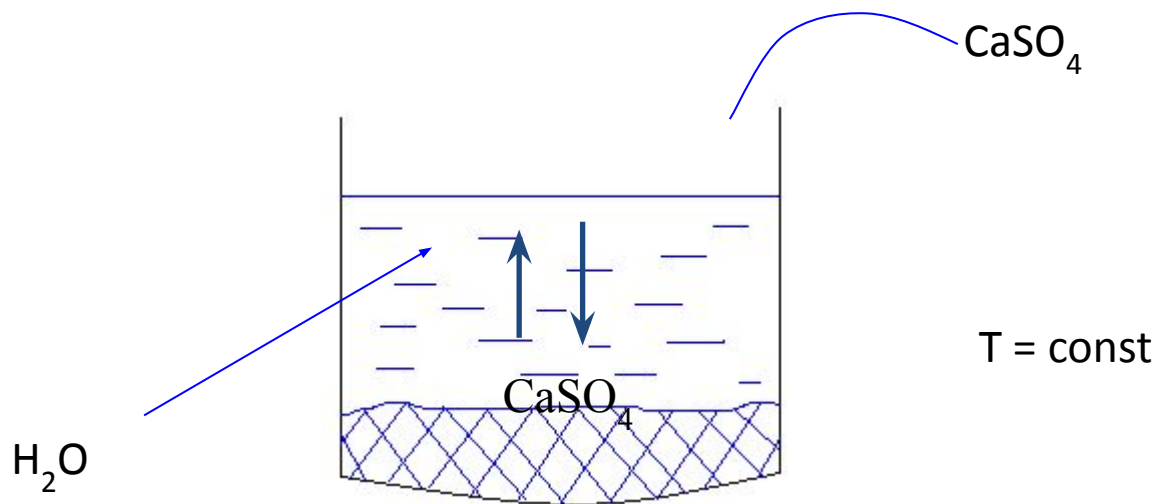
Раствор – однофазная многокомпонентная система



Растворимость

Растворимостью (S) называется свойство вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости является концентрация вещества в его насыщенном растворе

Насыщенным называют раствор, находящийся в подвижном гетерогенном равновесии с растворяемым веществом.



Существуют так же ненасыщенные и пересыщенные растворы

Пересыщенный раствор



Растворимость твердых веществ часто выражают в граммах растворённого вещества, приходящегося на 100 г воды в насыщенном растворе при определённой температуре. Эта величина называется *массовым коэффициентом растворимости* (k_m).

Растворимость твердых веществ г/100г H₂O

NaCl – 35,7	Na ₂ SO ₄ – 4,5	Na ₂ CO ₃ – 7,0	NaNO ₃ – 72,7
KCl – 28,0	K ₂ SO ₄ – 7,2	K ₂ CO ₃ – 107,0	KNO ₃ – 13,1
NH ₄ Cl – 29,4	Al ₂ (SO ₄) ₃ – 37,9	NaOH – 41,8	NH ₄ NO ₃ – 122
CaCl ₂ – 74,5	(NH ₄) ₂ SO ₄ – 70,1	KOH – 97,6	AgNO ₃ – 122,2
BaCl ₂ – 31,6	CuSO ₄ – 14,3	Mg(OH) ₂ – 0,004	KMnO ₄ – 6,38
FeCl ₂ – 49,7	NaHCO ₃ – 6,9	Ca(OH) ₂ – 0,176	K ₂ Cr ₂ O ₇ – 4,7
FeCl ₃ – 74,4	KHCO ₃ – 22,7	Ba(OH) ₂ – 1,67	K ₂ CrO ₄ – 59

Растворимость газов выражают в миллилитрах газа, растворяющихся в 100 г воды до образования насыщенного раствора при нормальном давлении газа. Эта величина называется *объёмным коэффициентом растворимости газа* (k_v).

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

Растворимость газов $\text{см}^3 / 100\text{г H}_2\text{O}$

He – 0,97

O₂ – 4,89

N₂ – 2,35

CO – 3,50

Ar – 5,20

O₃ – 49,4

NO – 7,38

CO₂ – 71,3

H₂ – 2,15

Cl₂ – 460

NH₃ – 114250

H₂S – 437

Способы выражения концентрации раствора

Массовая доля

$$\omega_{\text{в}} = \frac{m_B}{m_{(p-pa)}} \quad \omega_{\text{в}} = \frac{k_m}{k_m + 100}$$

Молярная концентрация, моль/л

$$C_{\text{в}} = \frac{n_B}{V_{(p-pa)}}$$

Нормальная, эквивалентная
концентрация, моль/л

$$C_{\text{э}} = \frac{n_{\text{э}B}}{V_{(p-pa)}}$$

Моляльность, моль/кг

$$C_{m(B)} = \frac{n_B}{m_{s(p-рителя)}}$$

Титр, г/см³

$$T = \frac{m_B}{V_{(p-pa)}}$$

Мольная доля

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Пример

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

1) Определяем массу полученного раствора:

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NaOH}) = 1000 + 160 = 1160 \text{ г.}$$

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:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{160}{40} = 4,00 \text{ моль}$$

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:

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

Термодинамика процесса растворения

Растворение – процесс самопроизвольный, поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$.

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \Delta S_{\text{растворения}}$$

Энергетическая характеристика растворения

1. Растворение **твёрдого вещества с ионной связью в воде.**

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \underbrace{\Delta H_{\text{фаз. перехода}}}_{> 0} + \underbrace{\Delta H_{\text{гидратации}}}_{< 0}$$

Разрушение к.р. – эндотермический процесс

Образование хим. связи – экзотермический процесс

1. Если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$,

то $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, эндо-процесс,
раствор охлаждается (KNO_3 , NH_4NO_3)

2. Если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$,

то $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, экзо-процесс,
раствор нагревается (NaOH , H_2SO_4)

При растворении тв./ж.

$0 < \Delta H_{\text{растворения}} < 0$

Теплота (энтальпия) растворения одного моля вещества зависит от массы (объема) взятого растворителя.

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

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

Энтропийная характеристика растворения

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \underbrace{\Delta S_{\text{фаз. перехода}}}_{>> 0} + \underbrace{\Delta S_{\text{гидратации}}}_{< 0,}$$

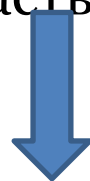
т.к. уменьшается
число частиц в
единице объёма

Т.о., $|\Delta S_{\text{ф. п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$, поэтому
 $\Delta S_{\text{растворения}} \text{ ТВ. ВЕЩЕСТВ} > 0$

2. Растворение газообразного вещества в воде.

Обычно $\Delta S_{\text{растворения}} \text{ газов} < 0$,

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \Delta S_{\text{растворения}}$$



$\Delta H_{\text{растворения}} \text{ газов} < 0$

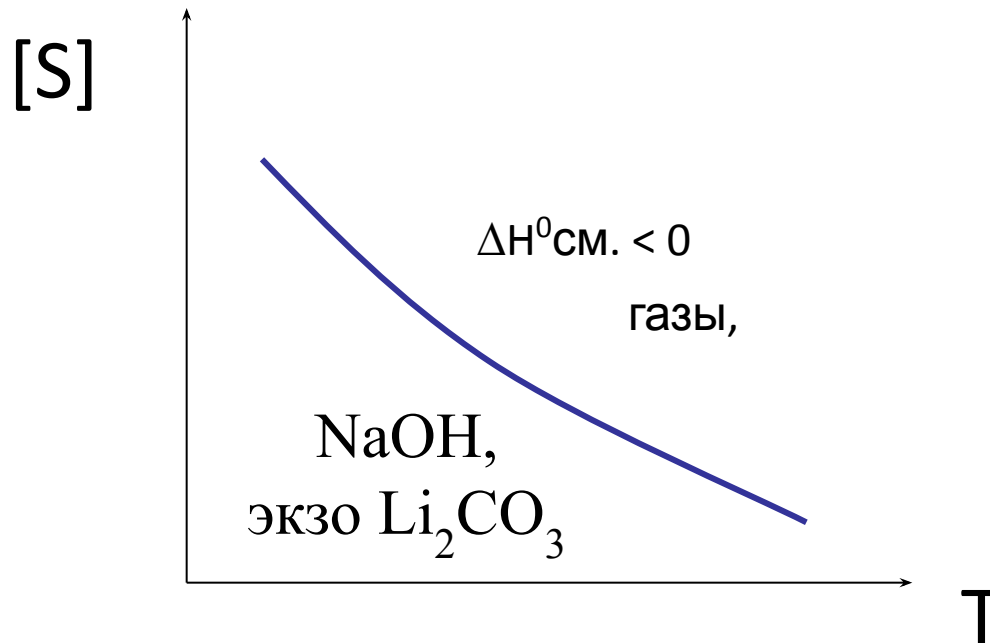
Кривая растворимости (политерма)

$$\Delta H^0_{\text{раств-я}} = \Delta H^0_{\text{ф.п.}} + \Delta H^0_{\text{гидр.}}$$

$$\Delta H^0_{\text{ф.п.}} < \Delta H^0_{\text{гидр.}}$$

$$\Delta H^0_{\text{растворения}} < 0$$

(экзотермический процесс)



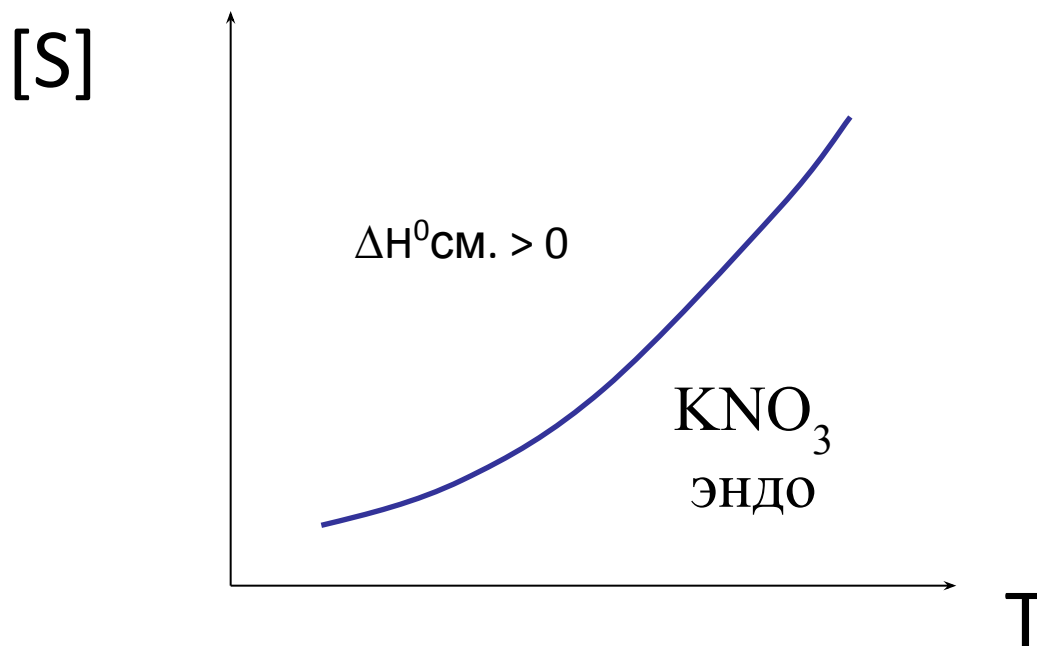
Кривая растворимости (политерма)

$$\Delta H^0_{\text{раств-я}} = \Delta H^0_{\text{ф.п.}} + \Delta H^0_{\text{гидр.}}$$

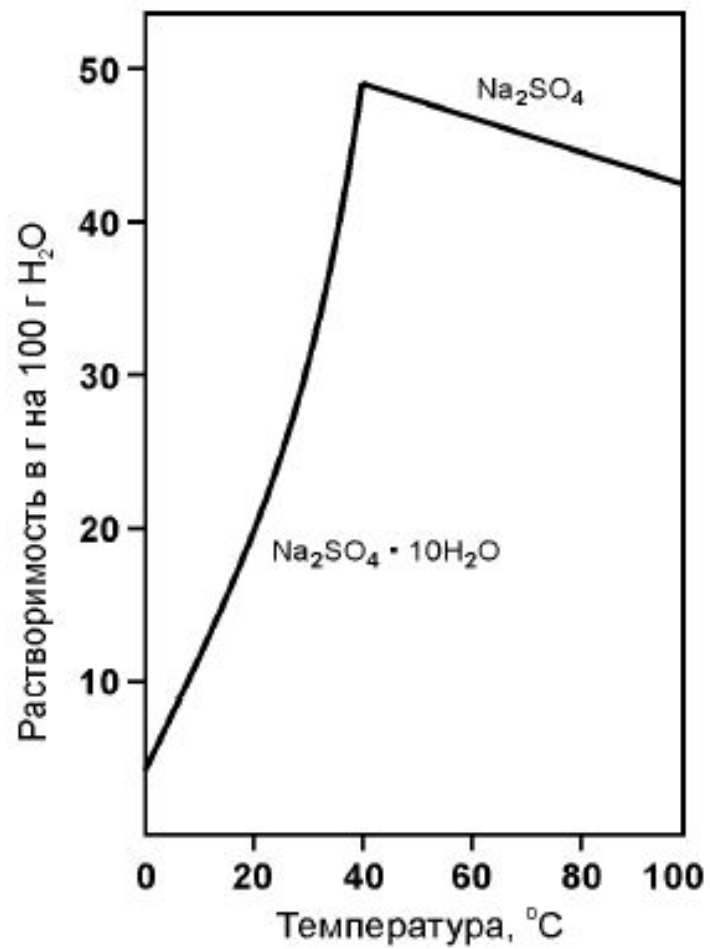
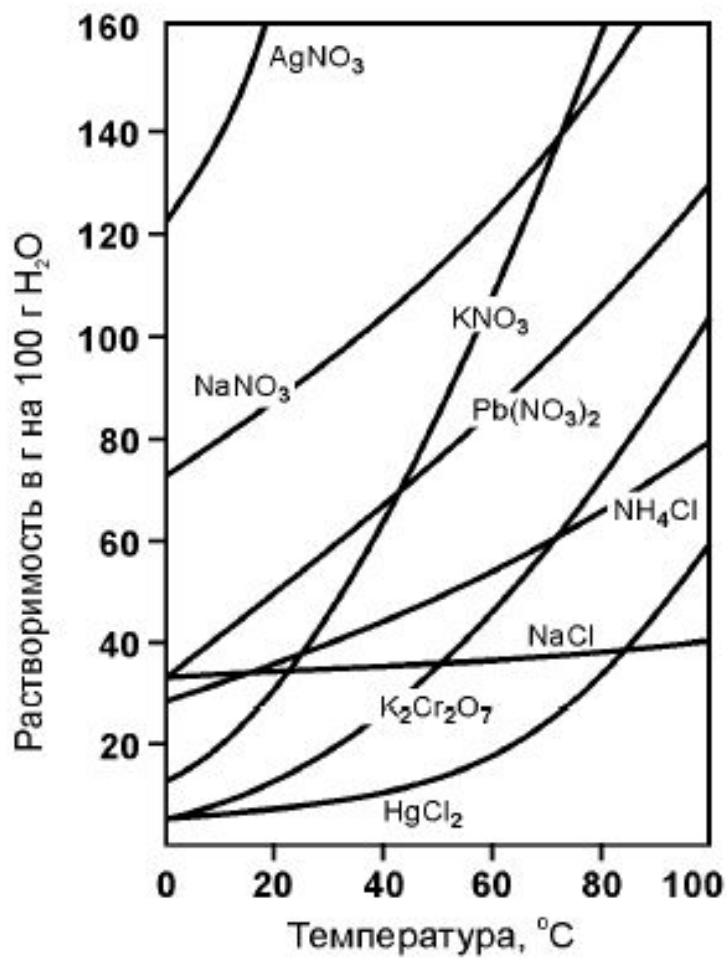
$$\Delta H^0_{\text{ф.п.}} > \Delta H^0_{\text{гидр.}}$$

$$\Delta H^0_{\text{растворения}} > 0$$

(эндотермический процесс)



Кривые растворимости различных веществ в воде



Растворимость газов

Газ + жидкость ↔ нас. р-р газа

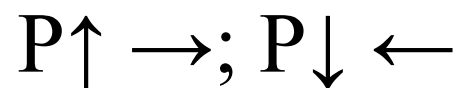
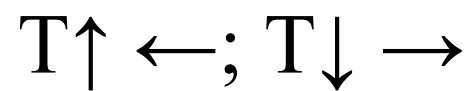
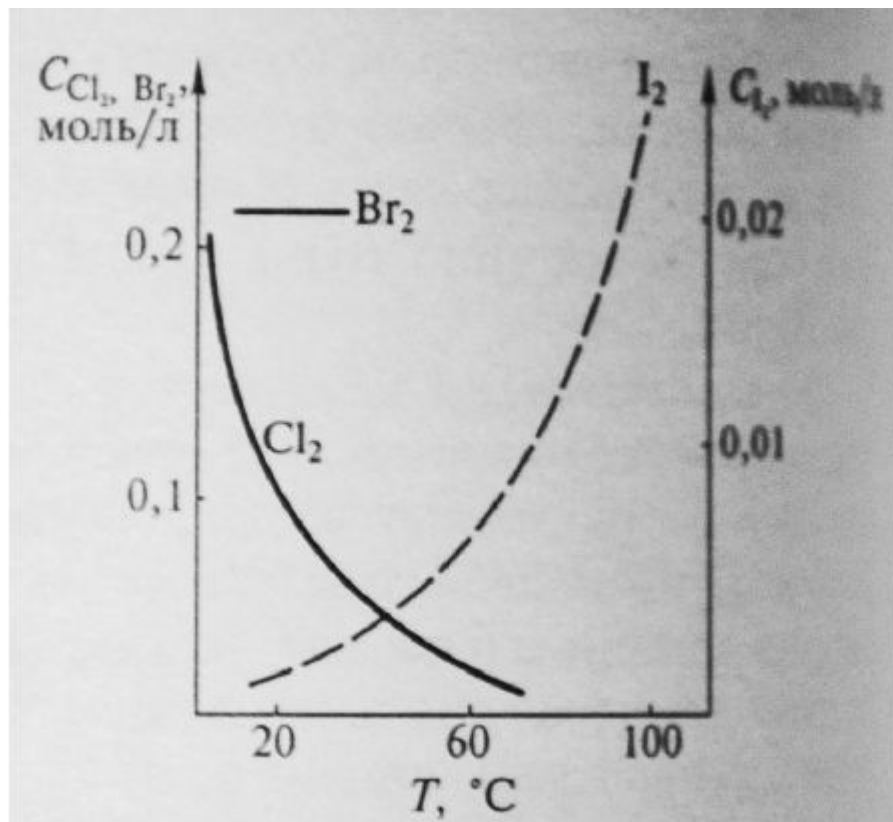
$$S = k \cdot p$$

растворимость
газа (г/л)

Парциальное
давление газа -...

константа Генри (const
растворимости)

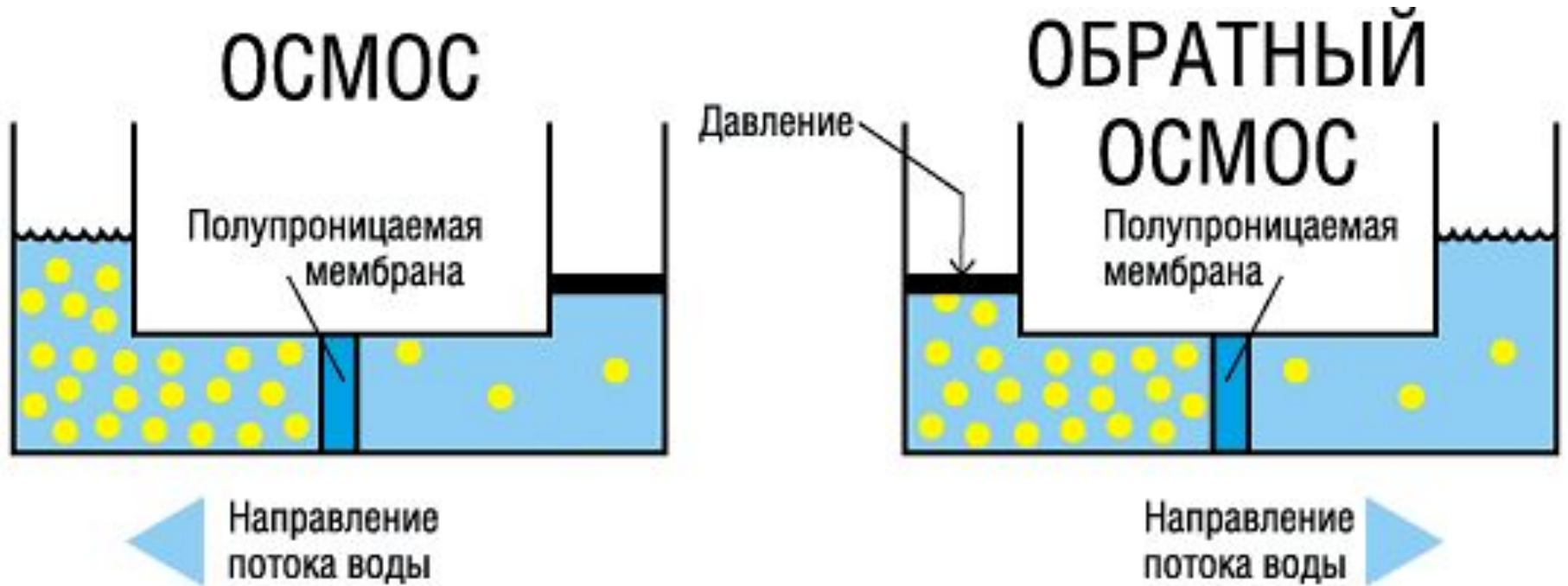
При постоянной температуре растворимость чистого идеального газа пропорциональна его давлению, а растворимость компонентов газовой смеси – пропорциональна их парциальным давлениям в смеси.



Коллигативные свойства растворов

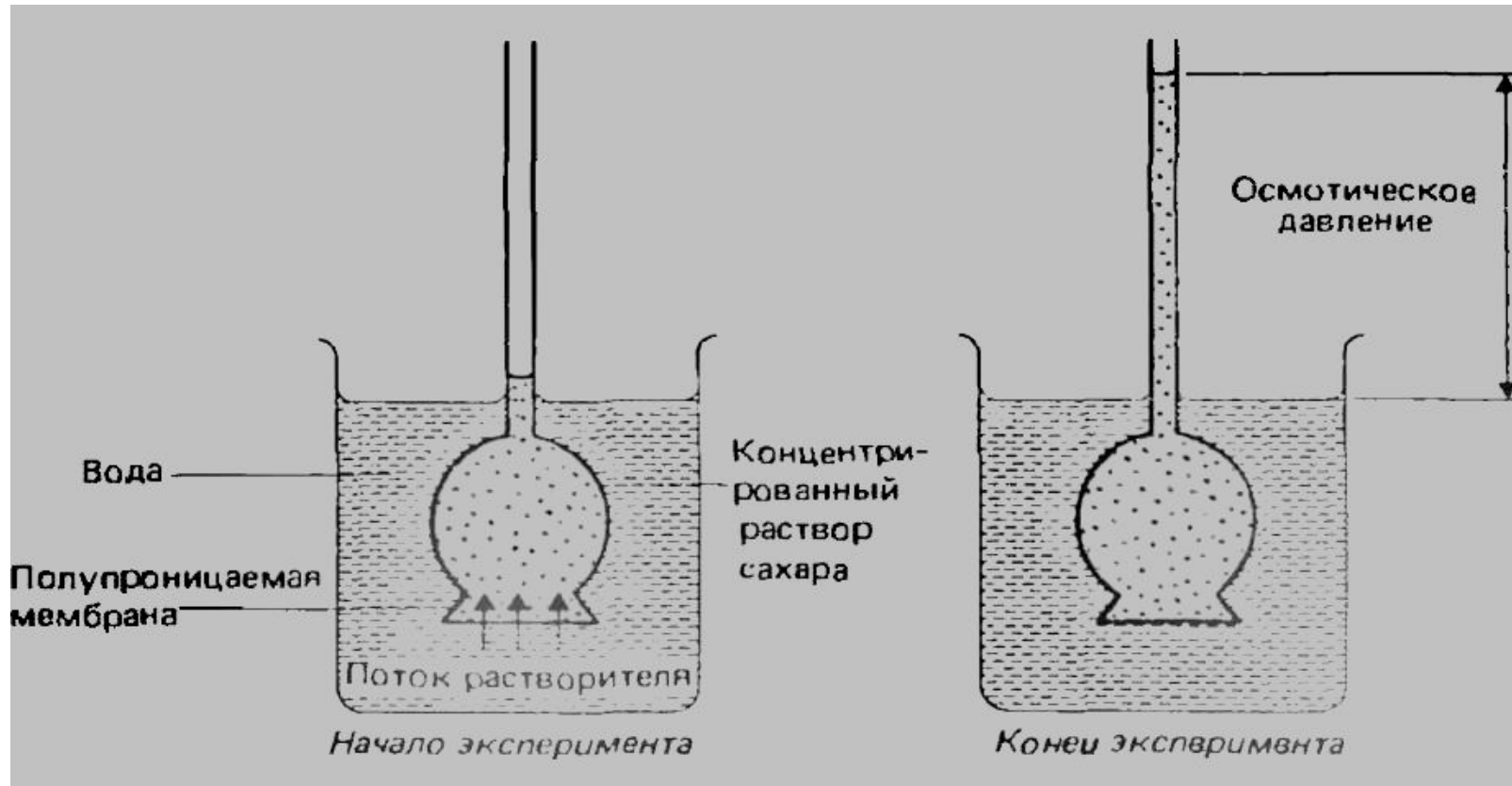
1. Осмотическое давление
2. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем.
3. Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя
4. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Диффузия - самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием теплового (или броуновского) движения.



Осмоз— процесс односторонней диффузии через полупроницаемую мембрану молекул растворителя в сторону бóльшей концентрации растворённого вещества (меньшей концентрации растворителя).

Осмотическое давление — избыточное гидростатическое давление на раствор, отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану.



Растворы с одинаковым $P_{\text{осм}}$ называют изотоническими.

$$P_{\text{осм}} = CRT$$

$P_{\text{осм}}$ - осмотическое давление, кПа;

C - молярная концентрация, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)

T – температура, К

$$C = n/V = m/MV$$



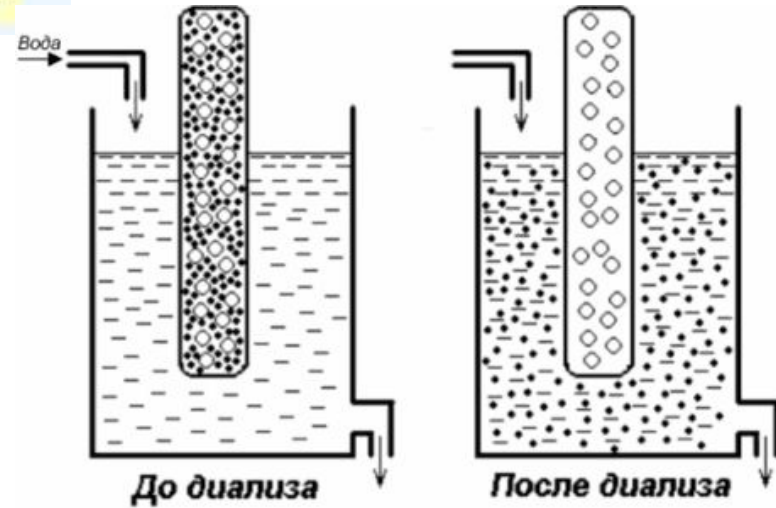
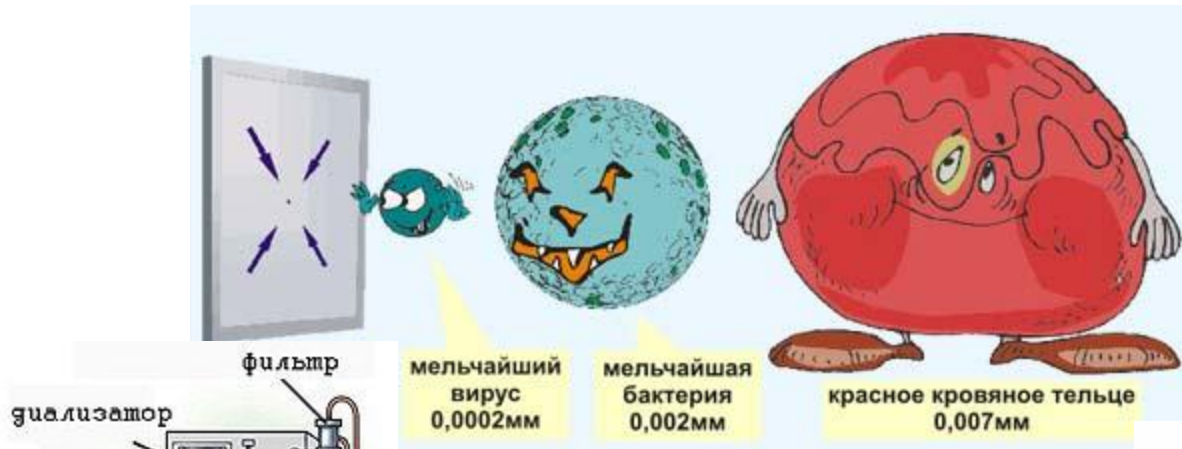
$$P_{\text{осм}} = mRT/MV$$



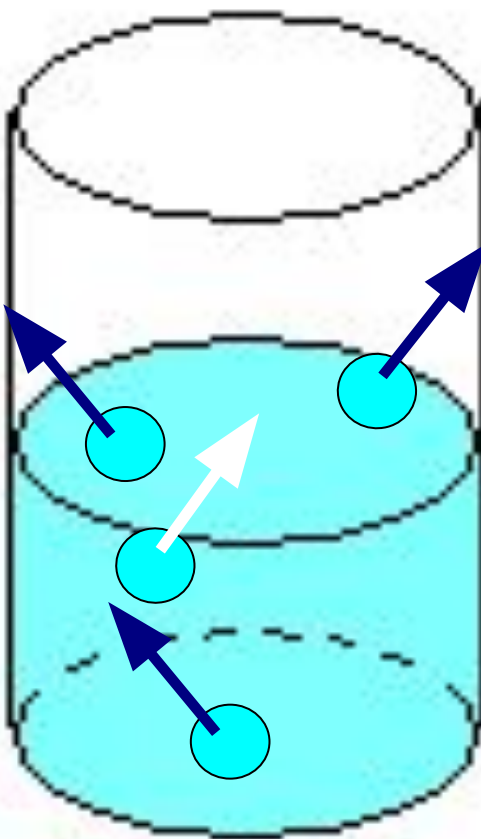
$$P_{\text{осм}}/V = mRT/M$$

Практическое использование

Диализ — освобождение коллоидных растворов и субстанций высокомолекулярных веществ от растворённых в них низкомолекулярных соединений при помощи полупроницаемой мембраны.



Давление насыщенного пара растворителя



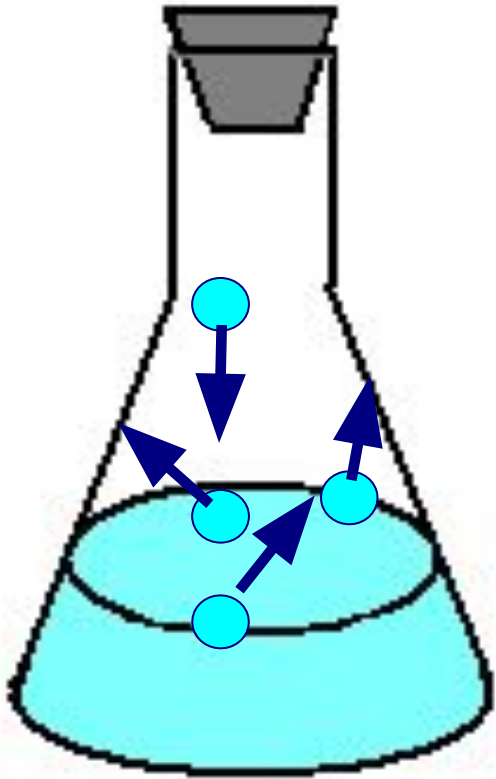
Испарение

КОНДЕНСАЦИЯ

$$V_{\text{испарения}} = V_{\text{конденсации}}$$

Насыщенный пар

I закон Рауля: Давление насыщенного пара над раствором P меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем P_0 и пропорционально мольной доле растворенного вещества N .



$$P_0 - P = \Delta P$$

ΔP - абсолютное понижение давления насыщенного пара над раствором

$$\frac{P_0 - P}{P_0} \Rightarrow$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N$$

относительное понижение давления насыщенного пара над раствором.

Вычислить давление насыщенного пара над 4%-м водным раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при $40\text{ }^\circ\text{C}$.

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 $40\text{ }^\circ\text{C}$ равно 7374 Па (справочная величина).

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

$$n_1 = \frac{96}{18} = 5,333 \text{ моль} \quad n_2 = \frac{4}{180} = 0,222 \text{ моль} \quad N = \frac{0,022}{5,355} = 0,004$$

2) Вычисляем величину понижения давления пара над раствором:

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

3) Вычисляем давление насыщенного пара над раствором:

$$P = 7374 - 29 = 7345 \text{ Па}$$

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:

$$\Delta P = P_0 \cdot N$$

$$N = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\Delta P = P_0 \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

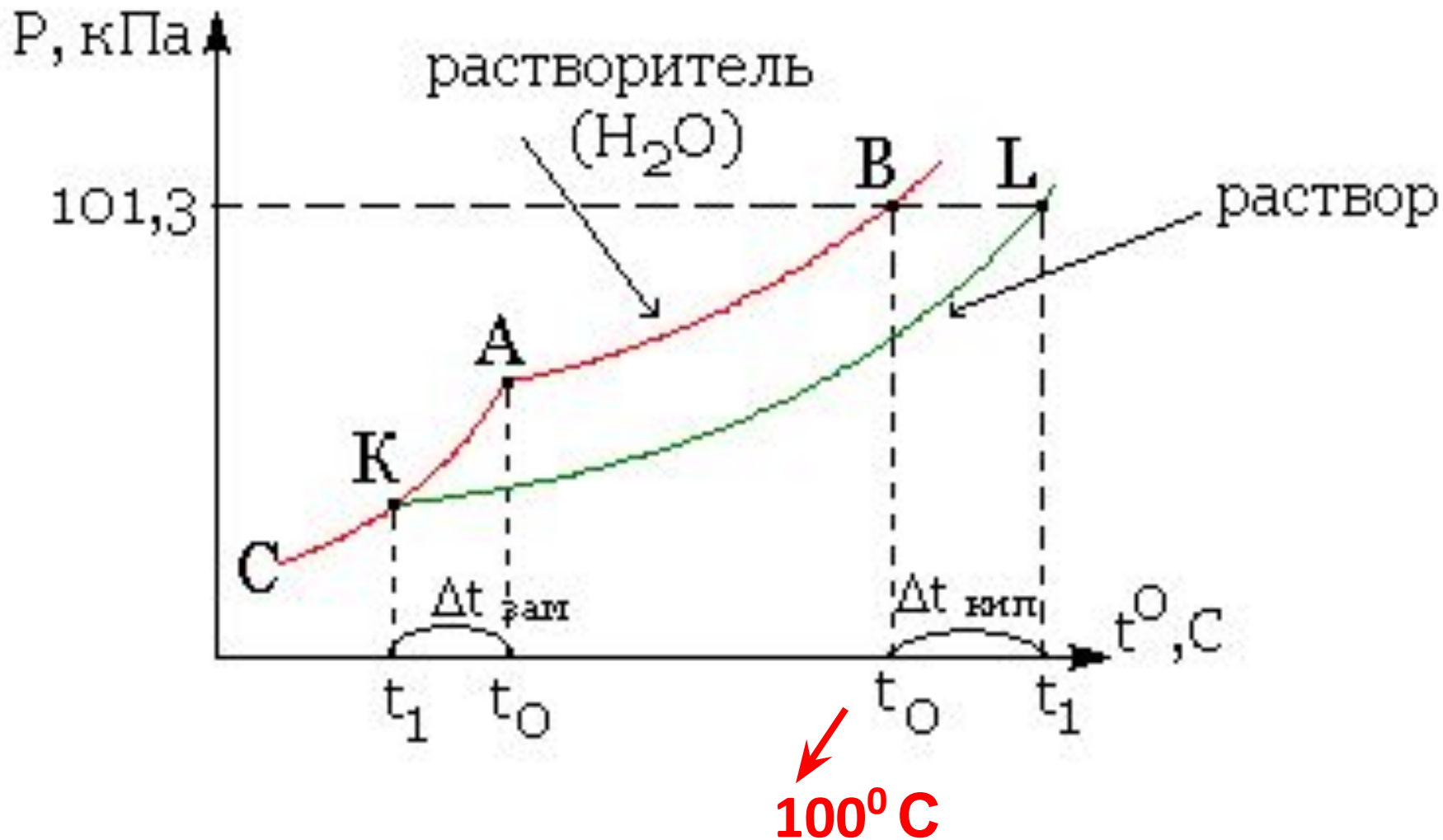
$$\Delta P \cdot n_1 = P_0 \cdot n_2$$

$$\frac{\Delta P \cdot n_1}{P_0} = n_2$$

$$\frac{\Delta P \cdot n_1}{P_0} = \frac{m}{M}$$

$$M = \frac{P_0 \cdot m}{\Delta P \cdot n_1}$$

Температура кипения и температура замерзания растворителя и раствора



II закон Рауля (1882) : «Повышение $t_{\text{кип.}}$ и понижение $t_{\text{зам.}}$ растворов пропорционально моляльности растворенного вещества.»

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

E- эбулиоскопическая постоянная,

K- криоскопическая постоянная,

C_m - моляльность раствора, моль/кг

Для H_2O : $E = 0,53 \text{ кг} \cdot \text{град} / \text{моль}$,

$K = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{град} / \text{моль}$.

Эбулиоскопическая $K_э$ и криоскопическая $K_к$ постоянные
некоторых растворителей

Растворитель	$K_э$	$K_к$	Растворитель	$K_э$	$K_к$
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

Криометрия, эбулиометрия

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m = K \cdot \frac{n}{m(\text{H}_2\text{O})_{\text{к2}}} = K \cdot \frac{m}{M \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{к2}}}$$

$$M = \frac{K \cdot m}{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{к2}}}$$

В 200 мл воды растворено 6,58 г сахара. При какой температуре кипит этот раствор?

Решение. 1) При решении имеем в виду, что масса 200 мл воды равна 200 г, эбулиоскопическая константа воды 0,52, а молярная масса сахара составляет 342 г/моль. Пересчитываем массу сахара на 1000 г воды:

$$m = \frac{6,58 \cdot 1000}{200} = 32,88 \text{ г}$$

Рассчитываем моляльность:

$$C = 32,88 / 342 = 0,096 \text{ моль/кг}$$

Вычисляем повышение температуры кипения

$$\Delta t = 0,52 \cdot 0,096 = 0,05 \text{ град.}$$

Вычисляем температуру кипения раствора

$$\Delta t = 100 + 0,05 = 100,05 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Только для растворов неэлектролитов

$$P_{\text{осм}} = C_m \cdot R \cdot T$$

$$\Delta P = P_0 \cdot N$$

$$T_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$$

Вант-Гофф ввел изотонический коэффициент i

$$P_{осм} = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$$

$$\Delta P = i \cdot P_0 \cdot N$$

$$T_{кип.} = i \cdot E \cdot C_m$$

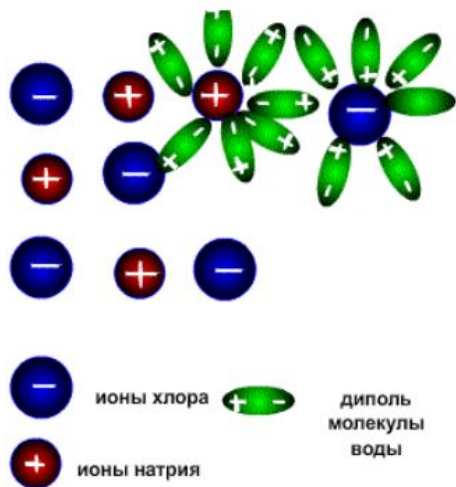
$$\Delta T_{зам.} = i \cdot K \cdot C_m$$

i – отношение общего числа частиц в растворе к числу исходных молекул

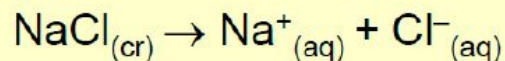
Растворы

Ч. 2 Электролитическая диссоциация
Теории кислот и оснований

Электролитическая диссоциация



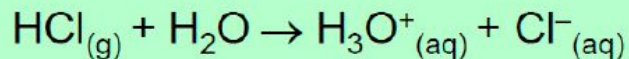
1. Ионные соединения.



Ион-дипольное взаимодействие с растворителем:

- разрушение кристаллической решетки
- гидратация ионов

2. Молекулярные соединения.



- разрыв ковалентной связи
- протонирование воды
- гидратация ионов

- В 1887 г. С.Аррениусом и В.Оствальдом создана теория электролитической диссоциации.
- С.Аррениус: физическая теория растворов, в растворах находятся свободные ионы.
- И.А.Каблуков и В.А.Кистяковский: химическая теория растворов Д.И.Менделеева - при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого электролит диссоциирует на ионы.

Основные положения учения Арениуса:

1. По отношению к электрическому току:

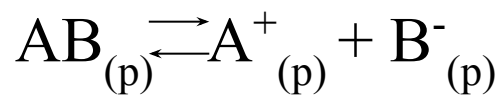
- проводящие электрический ток (электролиты);
- не проводящие электрический ток (неэлектролиты)

2. По степени электролитической диссоциации электролиты:

- сильные $\alpha > 0,3$ (для децимолярного раствора 0,1 моль/л)
- слабые $\alpha < 0,03$
- Электролиты средней силы $0,03 > \alpha < 0,3$ (HNO_2 , H_2SO_3 , HF , H_3PO_4 , HCOOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HClO_2)

$$\alpha_{\text{д}} = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}}$$

3. Константа электролитической диссоциации – это константа равновесия диссоциации.



$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Факторы, влияющие на α :

1. природа вещества

а) растворителя (дипольный момент , диэлектрическая проницаемость);

б) характер хим. связи в молекуле растворенного вещества.

2. концентрация вещества ($C \uparrow$, $\alpha \downarrow$)

3. температура ($\uparrow T$, $\alpha \uparrow$)

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

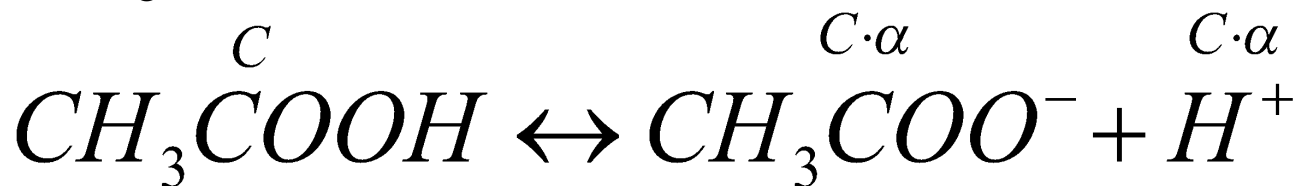
C - исходная молярная концентрация кислоты, моль/л;

α - степень диссоциации;

$C \cdot \alpha$ - число продиссоциировавших молекул;

$(C - C \cdot \alpha)$ - число не продиссоциировавших (оставшихся) молекул;

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = C \cdot \alpha$$



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

для слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$ и $(1 - \alpha) \rightarrow 1$, тогда

$$K_{\text{дис.}} = \frac{C\alpha^2}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

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

Закон разведения Оствальда (1888 г.)

Степень диссоциации азотистой кислоты равна 2,3 % в 1 М, 7,1 % в 0,1 М, 22,6% в 10^{-3} М и т.д. вплоть до 100 %.

Пусть общее число молекул электролита N и каждая молекула диссоциирует на n ионов. Тогда число молекул электролита, распавшихся на ионы, равно $\alpha \cdot N$, число ионов в растворе – $n \cdot \alpha \cdot N$, число не распавшихся молекул $N - N \cdot \alpha$ или $(1 - \alpha) \cdot N$ Общее число частиц $(1 - \alpha) \cdot N + n \cdot \alpha \cdot N$

$$i = \frac{\text{число всех частиц в растворе}}{\text{число исходных частиц}} = \frac{N \cdot n \cdot \alpha + N(1 - \alpha)}{N} =$$

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

$$i = \alpha (n - 1) + 1$$

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

Изотонический коэффициент определяется по отклонению экспериментальных значений свойств растворов электролитов от расчётных для растворов неэлектролитов. Численное значение можно вычислить по одному из следующих отношений:

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

Пример. Определите константу и степени 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 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:

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

3) Вычисляем изотонический коэффициент:

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

4) Исходя из того, что каждая молекула кислоты диссоциирует на два иона, вычисляем степень электролитической диссоциации:

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

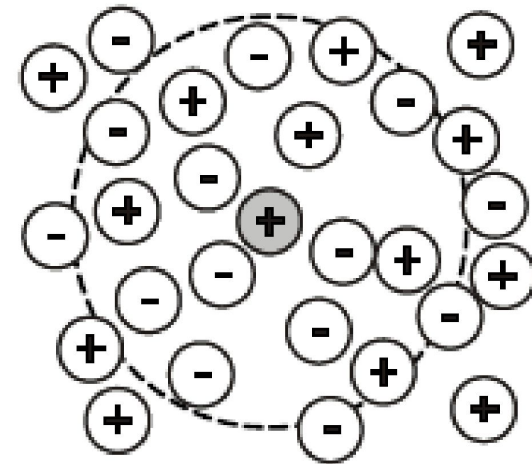
5) Ввиду того что раствор разбавлен считаем что молярная концентрация равна моляльности

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

Сильные электролиты диссоциируют на ионы необратимо и полно но степень их электролитической диссоциации не достигает 1

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

Это противоречие объясняет теория П. Дебая и Хюккеля (1923)



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

Пример. При растворении 3,48 г нитрата кальция в 200 г воды получен раствор замерзающий при температуре $-0,491$ °С. 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:

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

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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

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

Образование гидратных оболочек 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.

Г. Льюиса (1907) вместо концентрации вводит понятие 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.

$$a = f_a \cdot C$$

Аналитическая концентрация

Коэффициент активности (справочная величина)

Коэффициенты активности ионов зависят от *ионной силы* раствора (I), то есть от интенсивности электростатического поля, которая определяется расчётным путём как полусумма произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum C m_i \cdot Z_i^2$$

размерность совпадает с размерностью концентрации

$$C_m (\text{NaCl}) = 0,15 \text{ моль / кг}$$

$$I = \frac{1}{2} (0,15 \cdot 1^2 + 0,15 \cdot 1^2) = 0,15 \text{ моль / кг}$$

$\text{Na}^+ \qquad \qquad \qquad \text{Cl}^-$

Для разбавленных растворов, в которых $I \leq 0,01$:

$$-\lg f_a = 0,5 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}$$

Предельный з-н Дебая-Хюккеля

Для растворов электролитов одинаковозарядных
(MgSO_4):

$$-\lg f_a = 0,5 Z^2 \sqrt{I}$$

Пример:

Определить f_a 0,001 М р-ра K_2SO_4 .

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,001 \cdot 1 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,003$$

K^+ SO_4^{2-}

$$\lg f_a = -0,5 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,003} = -0,055$$

$$f_a = 10^{-0,055} = 0,88$$

Пример. 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 равную моляльной $C = C_m = 0,0125$ моль/л.

$$I = \frac{1}{2} (2^2 \cdot 0,0125 + 2^2 \cdot 0,0125) = 0,05 \text{ моль / л}$$

$Mg^{2+} \qquad \qquad \qquad SO_4^{2-}$

3) Пользуясь справочными данными находим коэффициенты активности ионов для найденной ионной силы раствора $f(Mg^{2+})=0,595$; $f(SO_4^{2-})=0,545$

4) Определим активности ионов и активность раствора.

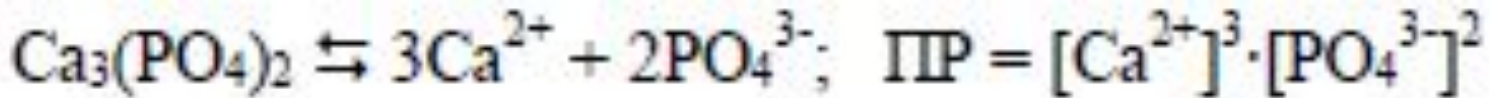
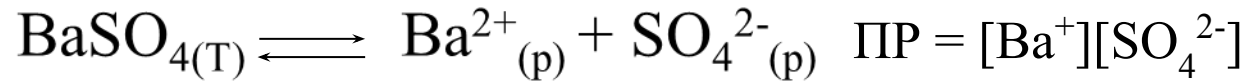
$$a(Mg^{2+}) = 0,595 \cdot 0,0125 = 0,00744 \text{ моль/л}$$

$$a(SO_4^{2-}) = 0,545 \cdot 0,0125 = 0,00681 \text{ моль/л}$$

$$a(MgSO_4) = 0,00744 \cdot 0,00681 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Произведение растворимости

Произведение растворимости (ПР) - произведение равновесных концентраций ионов сильных малорастворимых электролитов в их насыщенном растворе в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

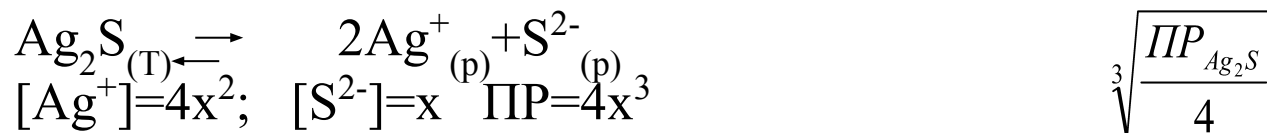


2) Растворимость ортофосфата кальция в моль/л обозначим x . В этом случае

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

Отсюда находим x :

$$x = \sqrt[5]{\frac{2.0 \cdot 10^{-29}}{108}} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$



Условие выпадения осадка

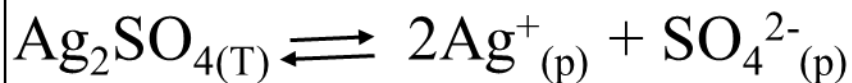
$$P_{\text{P}} \text{Ag}_2\text{SO}_4 = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{a) } C_{\text{Ag}^+} = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{б) } C_{\text{Ag}^+} = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1} \text{ моль/л}$$



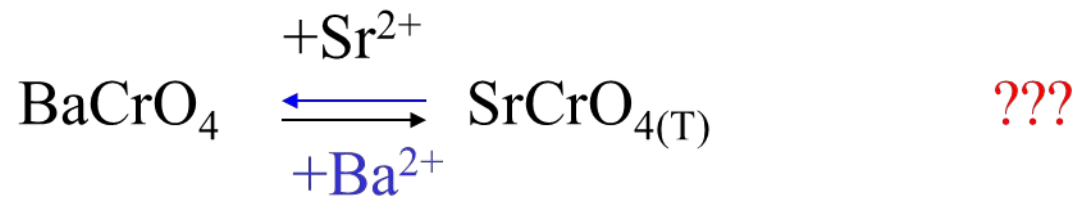
$$P_{\text{P}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-6}$$

$$\text{a) } C^2_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = (10^{-2})^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-7} < P_{\text{P}}$$

$$\text{б) } C^2_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = (10^{-2})^2 \cdot 10^{-1} = 10^{-5} \geq P_{\text{P}}$$



Предсказать возможные направления превращений



ПР $1,1 \cdot 10^{-10}$ $2,7 \cdot 10^{-5}$

Теории кислот и оснований

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов H^+ (HNO_3 и др.)	Диссоциирует с образованием ионов OH^- (NaOH и др.)
Бренстеда — Лоури	Донор протонов (NH_4^+ , HCl , $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)	Акцептор протонов (NH_3 , OH^- , PO_4^{3-} и др.)
Лукса — Флуда (реакции в расплаве)	Акцептор оксид-ионов (SiO_2)	Донор оксид-ионов (CaO)
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя (SbF_5 в BrF_3)	Повышает концентрацию анионов растворителя (KF в BrF_3)
Льюиса	Акцептор электронной пары (BF_3 , Ag^+ и др.)	Донор электронной пары (NH_3 , F^- и др.)
Усановича	Донор катиона (в том числе H^+) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе H^+)

Протонная теория кислот и оснований.

Теория Бренстеда – Лоури (1923 г.)

Основные положения :

Кислота - всякая частица (молекула, ион) отдающая протон, т.е. донор протонов.

Основание – частица, присоединяющая протон, т.е. акцептор протонов.

Классификация кислот и оснований

Кислоты:



Основания:

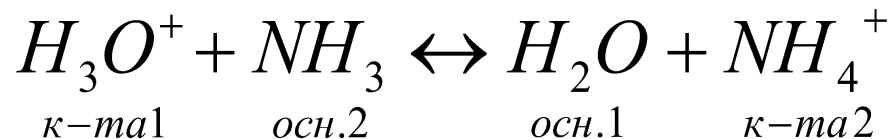
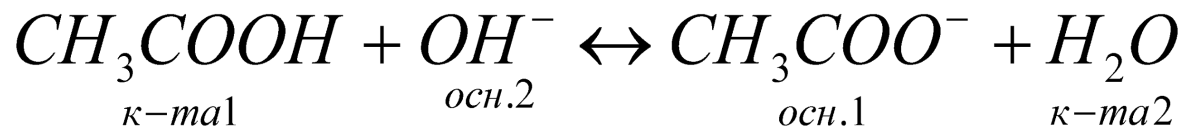


Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары: кислота, отдавшая протон, превращается в сопряженное ей основание, а основание, приняв протон превращается в сопряженную ему кислоту.

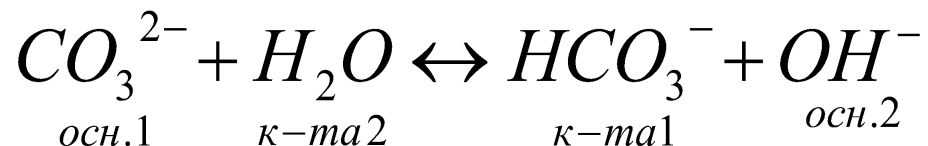
Кислота	\leftrightarrow	протон	+	основание
H_3O^+	\leftrightarrow	H^+	+	H_2O
H_2O	\leftrightarrow	H^+	+	OH^-
NH_4^+	\leftrightarrow	H^+	+	NH_3
CH_3COOH	\leftrightarrow	H^+	+	CH_3COO^-
HCl	\leftrightarrow	H^+	+	Cl^-
H_2PO_4^-	\leftrightarrow	H^+	+	HPO_4^{2-}

Типы протолитических реакций

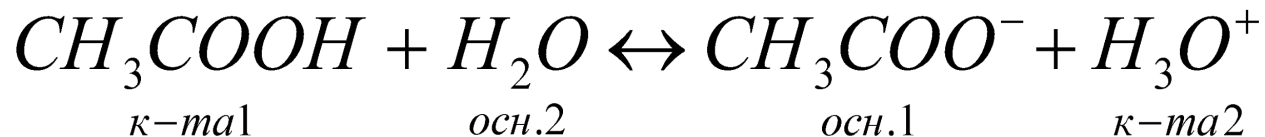
1. нейтрализация



2. гидролиз

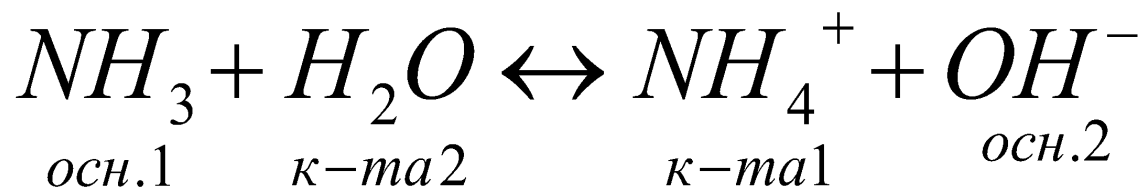
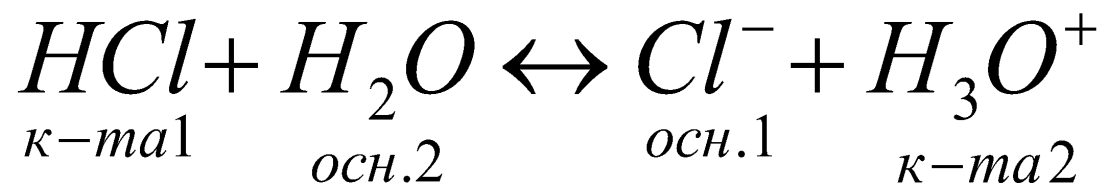


3. электролитическая диссоциация



4. Кислотно-основные свойства вещества проявляет в конкретной химической реакции. В зависимости от партнера могут быть вещества амфолиты.

Характеристика воды как амфолита



5. Протон в водных растворах гидратирован, существует в виде иона –гидроксония H_3O^+

Классификация растворителей

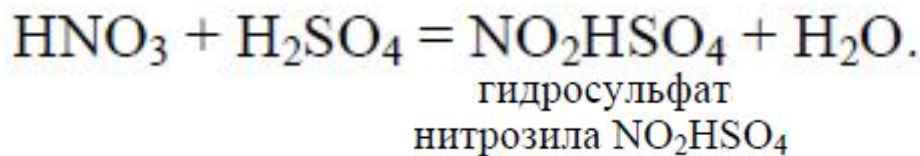
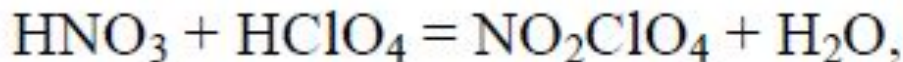
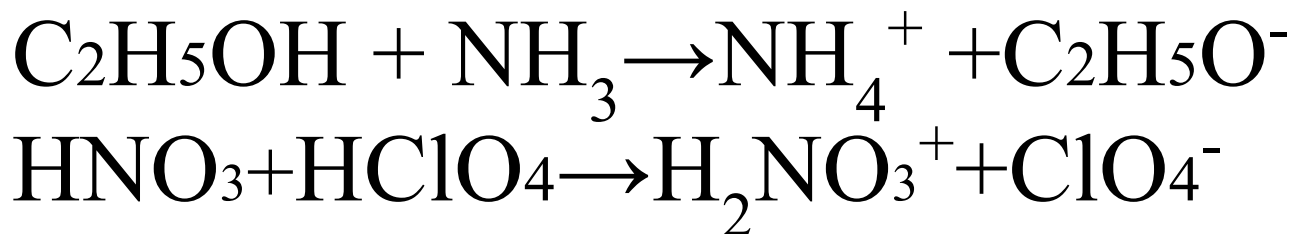
1. апротонные (нет H^+) : CS_2 , CCl_4 и др.
2. протолитические :
 - а) протогенные – отдают H^+ (H_2SO_4 , CH_3COOH)
 - б) протофильные - присоединяют H^+ (NH_3 жидкий)
 - в) амфипротонные (H_2O)





 Возрастает способность быть донором протона

В аммиаке все соединения – кислоты, а в хлорной кислоте основания



Слабые кислоты в аммиаке становятся сильными, а сильные так и остаются сильными, сила кислот выравнивается.

Растворители в которых выравнивается сила кислот или оснований называется нивелирующим.

Сильные кислоты в хлорной кислоте становятся слабыми, а слабые еще слабее, кислоты дифференцируются.

Растворители в которых увеличиваются различия в силе кислот или оснований называется дифференцирующим.

Константы диссоциации в 100% уксусной кислоте

Кислота	Кд
HClO_4	$2 \cdot 10^{-6}$
HCl	$1 \cdot 10^{-9}$
HNO_3	$4 \cdot 10^{-10}$

Кислота -это соединение имеющее меньшее сродство к протону чем растворитель, а основание - соединение имеющее большее сродство к протону чем растворитель.

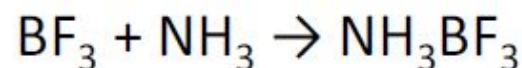
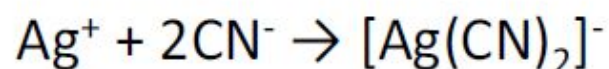
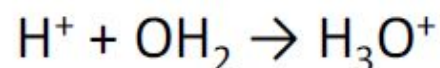
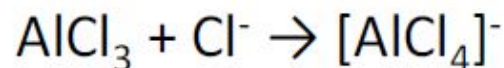
Недостатки протолитической теории:

- в растворах нет протонов
- не описывает апротонные растворители
- не описывает механизм гидролиза

Для апротонных реакций используют теорию Льюиса:

кислота – вещество, присоединяющее электронную пару

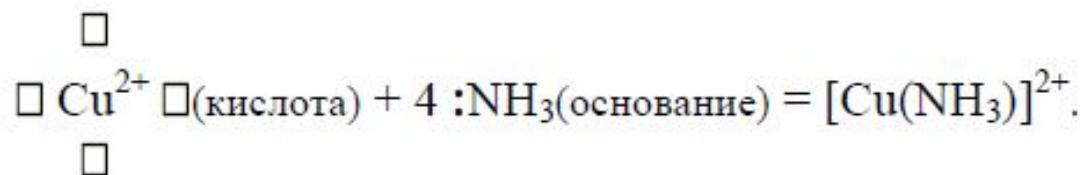
основание – вещество, отдающее электронную пару



к-та основание
Льюиса Льюиса

К кислотам Льюиса (**электрофилам**) относятся не только протон H^+ , но и все **катионы**, а также галогениды металлов 2 и 3 групп таблицы Менделеева: AlX_3 , FeX_3 , BX_3 , SbX_5 , SnX_4 , ZnX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

К основаниям Льюиса (**нуклеофилам**) относятся все анионы OH^- , OR^- , CH_3COO^- , NH_2^- и т.д. и нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары или π -связи - H_2O , ROH , ROR , $\text{RCH}=\text{O}$, RSH , NH_3 , R_3N , $\text{RCH}=\text{CH}_2$, $\text{R-C}_6\text{H}_5$ и др.



Теория мягких и жестких кислот и оснований

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.

Основная закономерность теории МЖКО состоит в том, что **жесткие кислоты взаимодействуют и образуют прочные ионные соединения с жесткими основаниями, а мягкие кислоты взаимодействуют с мягкими основаниями с образованием устойчивых ковалентно-полярных соединений.**

ЖМКО (Пирсон)

Кислоты		Основания	
Жесткие	Мягкие	Жесткие	Мягкие
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $B(OR)_3$, AlR_3 , $AlCl_3$, SO_3 , RC^+O , CO_2 , RSO_2^+	Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , RS^+ , J^+ , Br^+ , Pt^{2+} , BH_3 , карбены	HO^- , RO^- , F^- , Cl^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , NR_2^- , NH_2^-	RS^- , RSH , R_2S , J^- , H^- , R_3C^- , $R_2C=CR_2$, C_6H_6 , R_3P , $(RO)_3P$
Промежуточные			
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, NO^+		Br^- , $C_6H_5NH_2$, NO_2^- , C_5H_5N	

Формальная оценка силы кислот в водных растворах (правило Полинга)

1. $\text{H}_n\text{ЭO}_n$. Это очень слабые кислоты, константы диссоциации которых $K < 10^{-7}$. HClO , HBrO , HIO , H_3BO_3 , H_3AsO_3 ...

2. $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+1}$. Это слабые кислоты, константы диссоциации которых находятся в интервале от 10^{-2} до 10^{-7} . H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4

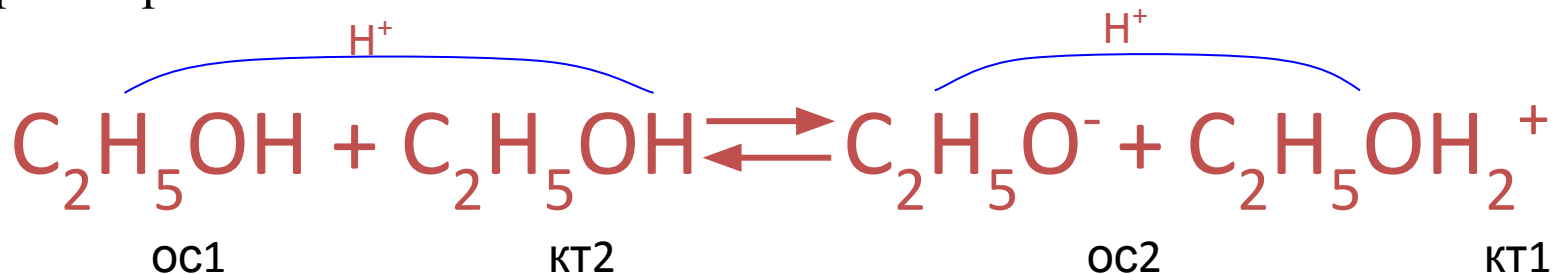
3. $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+2}$. Это сильные кислоты, константы диссоциации которых находятся в интервале от 10^{-2} до 10^3 . HNO_3 , HClO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HPO_3

4. $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+3}$. Это очень сильные кислоты, константы диссоциации которых $> 10^3$. HClO_4 , HMnO_4

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 $\text{HClO}(5 \cdot 10^{-8}) - \text{HBrO}(2 \cdot 10^{-9}) - \text{HIO}(2 \cdot 10^{-10})$.

Автопротолиз

Автопротолиз, возможен в любых чистых протонсодержащих растворителях.

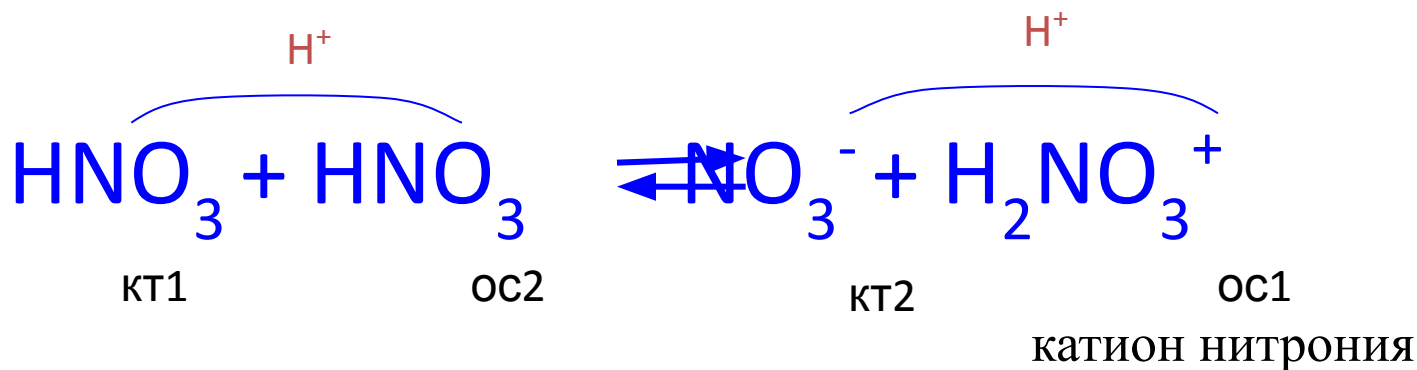


Константа автопротолиза:

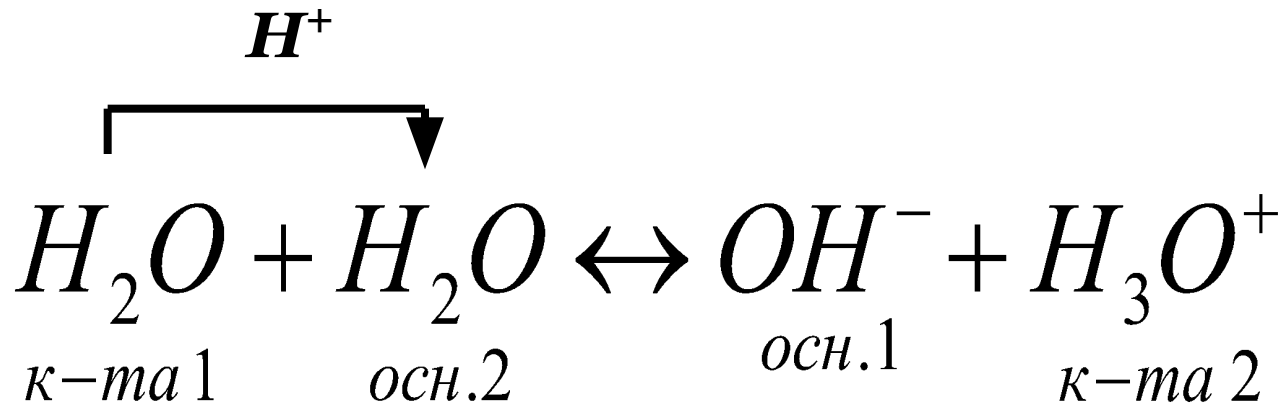
$$K_s = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^2} \approx \text{const.}$$

Ионное произведение растворителя (этанола):

$$K_{S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = f(T)$$



Диссоциация воды. Ионное произведение воды.



$$K_{\delta} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (25^{\circ}C)$$

const

$\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-9}$, это значит, что из

50 000 000 молекул распадается - 1

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18 \text{ г / моль}} = 55,56 \text{ моль / л}$$

($t = 25^\circ \text{C}$ и $P = 1 \text{ атм.}$)

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

Ионное произведение воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

При 25°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$,

При 37°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-13,6}$ если $t \uparrow$, то $K_{\text{H}_2\text{O}} \uparrow$

При 80°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-12}$

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль / л

(нейтральная среда)

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

(кислая среда)

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

(щелочная среда)

Водородный показатель (рН)

1909 г. Серенсен

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg a_{H^+}$$

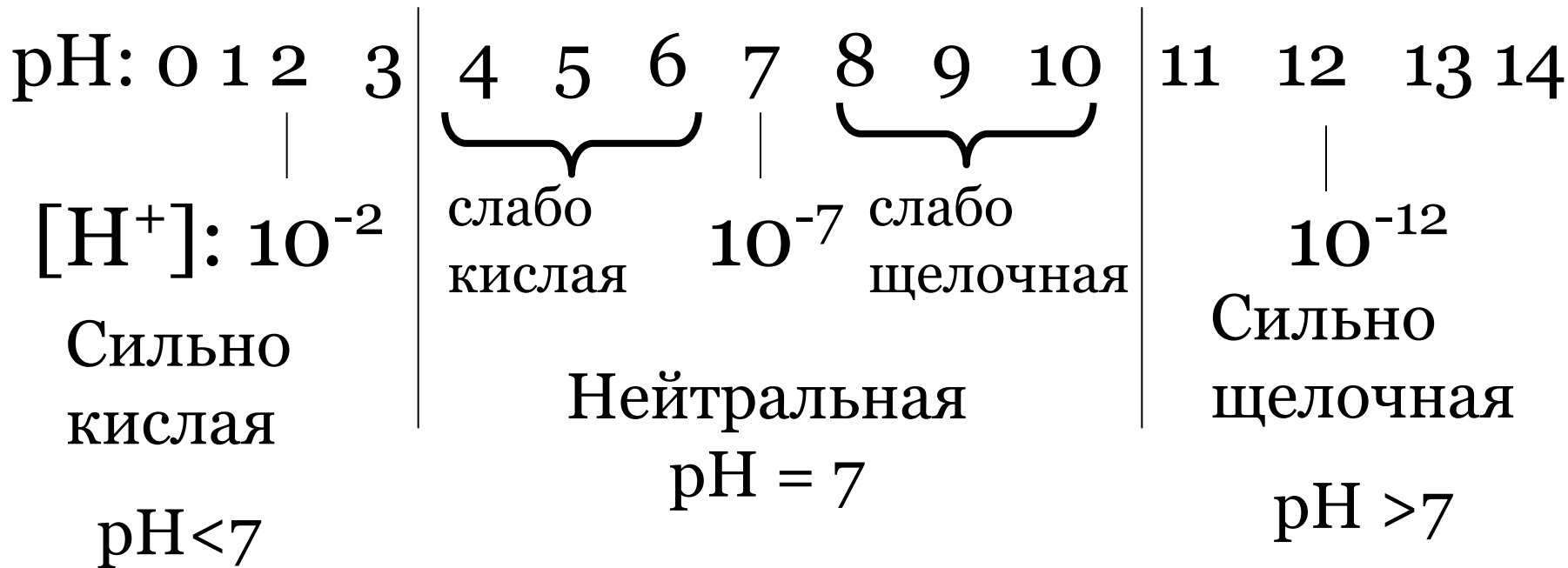
$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -\lg [OH^-]; \quad pOH = -\lg a_{OH^-}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

Шкала pH (25°C)



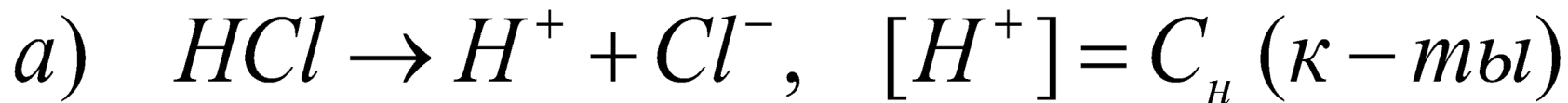
pH реальных растворов:

от -1 при $C [H^+]: 10$ моль/л;

до 15 при $C [OH^-]: 10$ моль/л.

Расчет pH растворов

I. Сильных кислот и оснований $f_a \approx 1$



$$pH = -\lg [H^+] = -\lg C_H \text{ (к-ты)}$$



$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg C_H \text{ (щел.)}$$

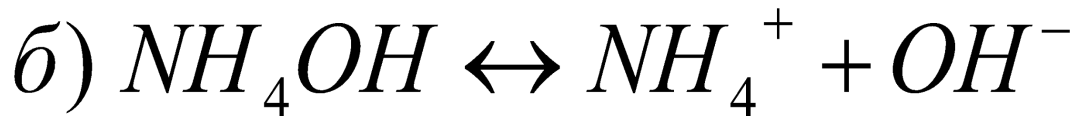
$$pH = 14 - pOH$$

II. Слабых кислот и оснований



$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}} (\kappa - \text{мы}) \cdot \alpha ;$$

$$pH = -\lg C_{\text{H}} (\kappa - \text{мы}) \cdot \alpha$$



$$[\text{OH}^-] = C_{\text{H}} (\text{осн.}) \cdot \alpha$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg C_{\text{H}} (\text{осн.}) \cdot \alpha)$$

Если α неизвестно:

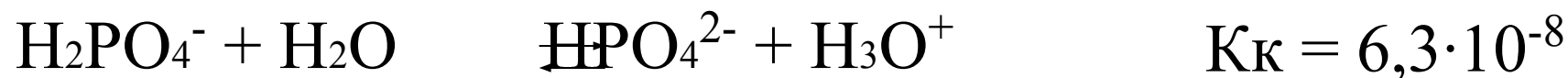
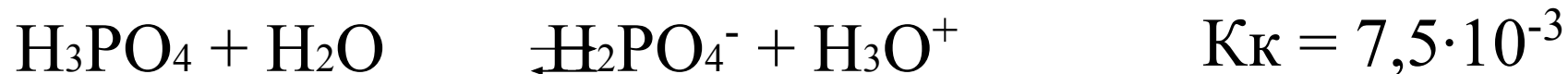
$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$$

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{к-ты}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{д}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}; \quad pK = -\lg K_{\text{д}}$$

В справочнике

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}$$



$$\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$$

Буферные растворы

Буферные растворы – это растворы состоящие из слабой кислоты и её соли или слабого основания и его соли, поддерживающие в определенных пределах значение водородного показателя постоянным при изменении концентрации и состава раствора

I. $\frac{\text{слабая кислота}}{\text{сопряжен. основание}}$

II. $\frac{\text{слабое основание}}{\text{сопряжен. кислота}}$

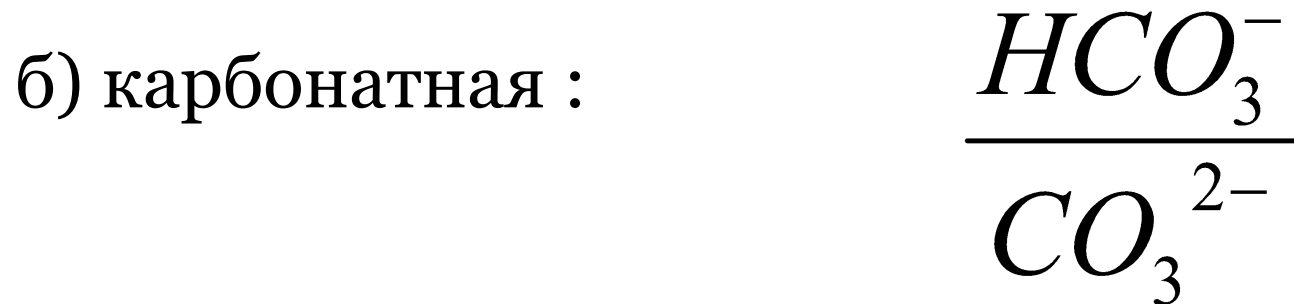
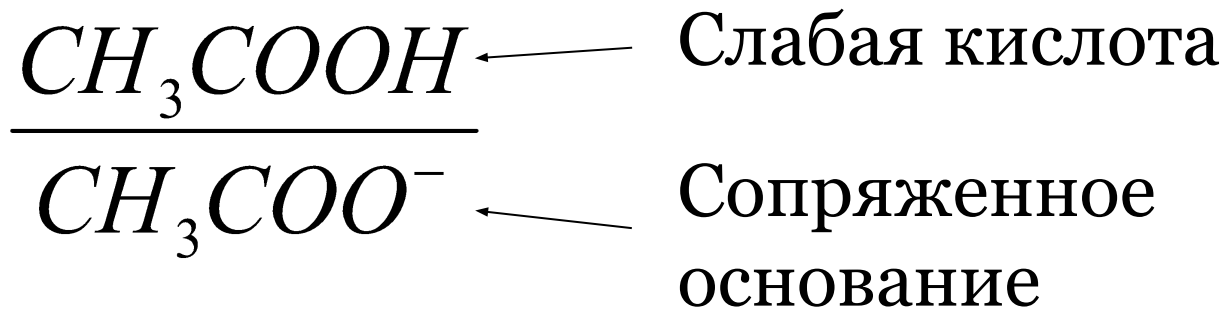
Значения рН важнейших биологических жидкостей

жидкость	рН
1. желудочный сок	$1,85 \pm 0,15$
2. слюна	$6,6 \pm 0,3$
3. желчь	$6,9 \pm 0,4$
4. плазма крови (артериальная)	$7,4 \pm 0,05$
5. слезная жидкость	$7,7 \pm 0,1$
6. сок поджелудочной железы	$8,8 \pm 0,2$

Классификация буферных систем

I. кислотные:

а) ацетатная: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$



II. Основные:

аммонийная: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

NH_4OH ← Слабое основание

NH_4^+ ← Сопряженная
кислота

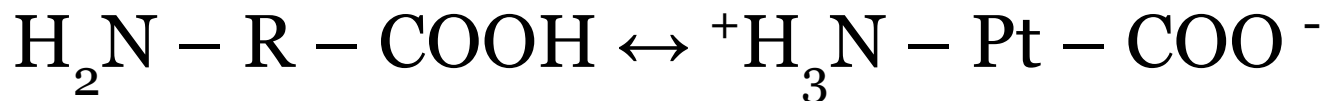
III. Солевые:

карбонатная: $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$

H_2PO_4^- ← Слабая кислота

HPO_4^{2-} ← Сопряженное основание

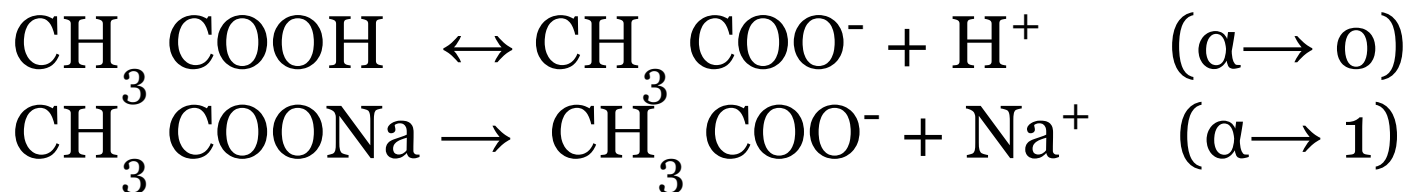
IV. Белковые :



1M CH_3COOH + 1M CH_3COONa – ацетатный буфер, $\text{pH} \approx 4,74$;
1M NH_4OH + 1M NH_4Cl – аммонийный буфер, $\text{pH} \approx 9,20$;
1M NaH_2PO_4 + 1M Na_2HPO_4 – фосфатный буфер, $\text{pH} \approx 6,60$;
1M HCOOH + 1M HCOONH_4 – формиатный буфер, $\text{pH} \approx 3,80$;
0,05M NaHCO_3 + 0,05M Na_2CO_3 – карбонатный буфер, $\text{pH} \approx 9,93$.

Расчет pH буферных систем

1. кислотный буфер: $\frac{CH_3COOH}{CH_3COONa}$



$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]};$$

$$[CH_3COO^-] = C_{\text{соли}}, \quad [CH_3COOH] = C_{\text{к-ты}}$$

$$K_{\delta} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot [H^{+}]}{C_{\text{к-ты}}}; \quad [H^{+}] = K_{\delta} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$-\lg [H^{+}] = -\lg K_{\delta} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}};$$

$$-\lg K_{\delta} = pK_{\text{к-ты}}$$

$$pH = pK_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

уравнение Гендерсона - Гассельбаха

2. основной буфер:



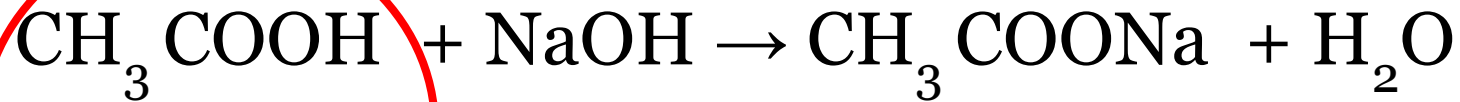
$$K_{\delta} = \frac{C_{соли} \cdot [OH^{-}]}{C_{осн}}; \quad [OH^{-}] = K_{\delta} \cdot \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$$

$$-\lg [OH^{-}] = -\lg K_{\delta} - \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}};$$

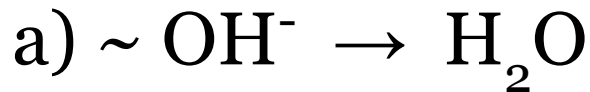
$$-\lg K_{\delta} = pK_{осн}$$

$$pOH = pK_{осн} + \lg \frac{C_{соли}}{C_{осн.}}; \quad pH = 14 - pOH$$

Механизм действия буферных систем



буфер



\sim сильное основание $\text{NaOH} \rightarrow$ слабое CH_3COO^-

$\text{pH} \uparrow$ (изменяется, но незначительно!)



$\text{pH} \downarrow$ (незначительно!)

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

Решение. 1) При концентрациях соли и кислоты 1М:

$$[H^+] = K_{\delta} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{1}{1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

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

2) При разбавлении в 10 раз концентрации соли и кислоты 0,1М:

$$[H^+] = K_{\delta} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,1}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

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

3) При разбавлении в 100 раз концентрации соли и кислоты 0,01М:

$$[H^+] = K_{\delta} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,01}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

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

В колбу поместили 2,25 мл 100% уксусной кислоты с плотностью 1,05 г/мл, 4,92 г ацетата натрия и разбавили водой до 200 мл. Рассчитайте pH раствора.

Решение:

$$[H^+] = K_{\text{д}} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,25 \cdot 1,05 = 2,36 \text{ г.}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,36 / 60 = 0,04 \text{ моль}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,04 / 0,2 = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 4,92 / 82 = 0,06 \text{ моль}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,06 / 0,2 = 0,3 \text{ моль/л}$$

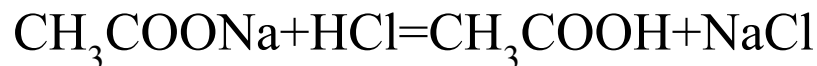
$$[H^+] = K_{\text{д}} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,2}{0,3} = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 1,2 \cdot 10^{-5} = 4,92$$

К 100 мл 1 М ацетатного буферного раствора прибавили 100 мл децимолярной соляной кислоты. Вычислить водородный показатель нового раствора.

Решение: количество вещества уксусной кислоты и ацетата натрия в исходном растворе составит $n=0,1 \cdot 1=0,1$ моль, количество вещества добавленной соляной кислоты составит $n=0,1 \cdot 0,1=0,01$ моль.

Согласно уравнению реакции:



Количество вещества образовавшейся уксусной кислоты равно количеству вещества добавленной соляной кислоты. В конечном растворе $n(\text{CH}_3\text{COOH})=0,1+0,01=0,11$ моль, а количество ацетата натрия $0,1-0,01=0,09$ моль

$$C_{\text{к-ты}} = \frac{0,11}{0,2} = 0,55 \text{ моль / л}$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{0,09}{0,2} = 0,45 \text{ моль / л}$$

$$[H^+] = K_{\text{д}} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,55}{0,45} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 2,2 \cdot 10^{-5} = 4,66$$

Предельное количество кислоты или щёлочи (в моль/л), при добавлении которого к буферному раствору его рН изменяется на единицу, называется *буферной ёмкостью* этого раствора.

Для ацетатного буферного раствора рН должен измениться с 4,74 например до 3,74. Этому значению рН соответствует $[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-4}$ то есть в 10 раз больше чем у исходного раствора ($1,8 \cdot 10^{-5}$). Десятикратное увеличение $[H^+]$ произойдет при условии увеличения в 10 раз отношения уксусной кислоты и ацетата натрия

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:

$$\frac{C_{к-ты}}{C_{соли}} = \frac{1+x}{1-x} = 10 \quad x = 0,82 \text{ моль / л}$$

Водородный показатель аммонийных буферных растворов ($\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$)
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

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

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

