

Времена алхимиков
2- 4...17 в.в.

Раствор

Настоящее время

ы

Corpora non agent nisi fluida

Вещества не реагируют,
если не растворены

99% реакций в Природе
происходит в растворах

Если привести в соприкосновение два или более веществ, то можно получить либо **новые соединения**, либо **неоднородную смесь**, которую можно разделить на составные части, либо **однородную смесь**.

1 – химическая реакция

2 – механическое смешение

3 – образование раствора

Растворы – химические соединения или смеси?

Менделеев *versus* Аррениус

При растворении не образуются соединения постоянного состава, в этом плане растворы напоминают механические смеси

Однако:

- большинство кристаллов растворяется эндотермически (а NaOH, K_2CO_3 , $CuSO_4$ и некоторые другие – экзотермически)
- некоторые жидкости и все газы растворяются экзотермически
- изменение объема при смешении жидкостей (волюмоэстрикция)
- иногда изменяется окраска
- образование гидратов (например, спирта и серной кислоты)

Учитывая эти факторы, правомерно рассматривать растворение как **химический процесс**, а образующиеся сольваты – как **химические соединения**

Если частицы одного вещества равномерно распределены между частицами другого, то такая система называется дисперсной (от лат. «dispergare» - рассеивать, раздроблять).

В зависимости от диаметра d частиц различают:

взвеси ($d > 10^{-7}$ м)

коллоидные растворы ($d = 10^{-9} - 10^{-7}$ м)

истинные растворы (частицы - молекулы, атомы или ионы вещества)

Эффект
Тиндалля



Система должна быть **равновесной**, т.е. при данных значениях T и p должна достигнуть **минимума** свободной энергии (G) в результате всех взаимодействий частиц системы.

Раствор состоит из двух или более компонентов, один из которых является растворителем, а остальные – растворенными веществами.

Растворитель - тот компонент, **агрегатное состояние** которого не изменяется при образовании раствора.

При одинаковых агрегатных состояниях растворитель – то вещество, **содержание** которого в растворе наибольшее.

Растворы

определения: (!)

- гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия (*Третьяков*)
- твердые или жидкие гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах (*Глинка*)
- гомогенные однородные системы, состоящие из двух или более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности (*Карапетьянц*)

Твердые растворы (образованы металлами или др. кристаллическими веществами) – кристалл, кристаллическая решетка которого построена из двух или нескольких компонентов.

Примеры: Au-Ag (ат.-металл.), Si-Ge (ат.-ковал.), KCl-KBr(ионная), Br₂-I₂ (молекулярная). Нержавеющая сталь 1X18H9 - тв. р-р 18% хрома, 9% никеля, 0.1% углерода в γ-железе.

Газовые смеси – растворы?

Пример: воздух

НЕТ ОДНОЗНАЧНОГО МНЕНИЯ

При смешении газов (если не происходит химическая реакция, как HCl с NH₃), нет **избирательности**, и ММВ очень слабые.

Другое дело – при высоких давлениях и низких температурах!

Наиболее важные в природе, в жизни человека, в промышленности –

жидкие растворы

- в них можно осуществлять большинство химических процессов (растворитель влияет на ход химической реакции не только как **среда**, но часто и как активный химический **реагент**)
- в жидких растворах равновесие достигается намного быстрее, чем при взаимодействии веществ в твердом и даже (иногда) чем в газообразном состоянии за счет снижения энергии активации реакции: растворитель - **катализатор** (сольвато-кинетический эффект)

водные растворы:

- вода – наиболее **дешевый** и **доступный** растворитель
- влияние воды как растворителя на ход химической реакции особенно значительно: высокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 78,5$) вследствие большой величины дипольного момента ее молекул

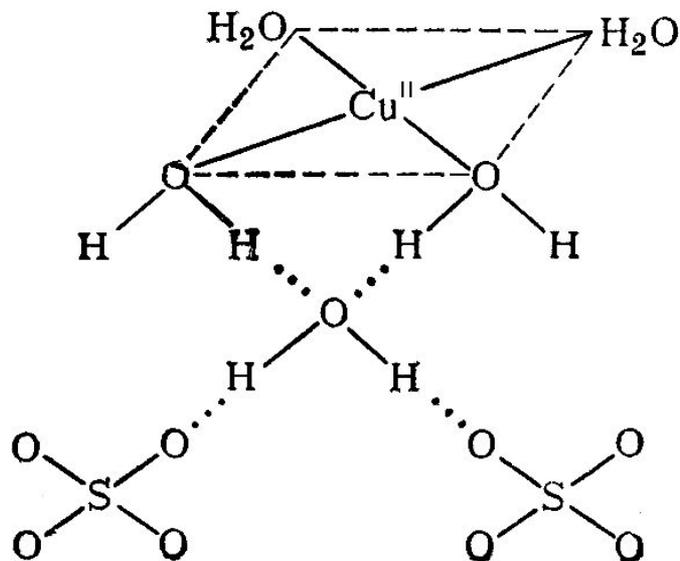
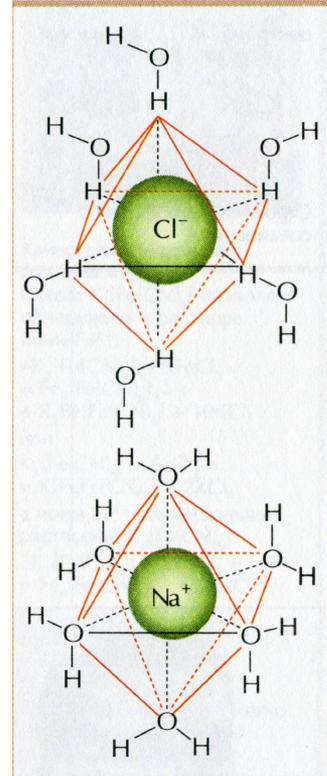
Энтальпии гидратации ионов сильно экзотермичны → образуются достаточно прочные соединения их с молекулами воды!

Гидраты веществ иногда выделяются в виде кристаллов –

кристаллогидратов

выветриваются
($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

не обезвоживаются
($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



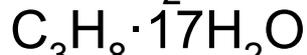
Молекулы воды удерживаются в кристаллической решетке как благодаря **ион-дипольному** взаимодействию, так и **водородным** связям

Некоторые соединения вообще не могут существовать в безводном состоянии ($\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) - стабилизация многозарядных анионов

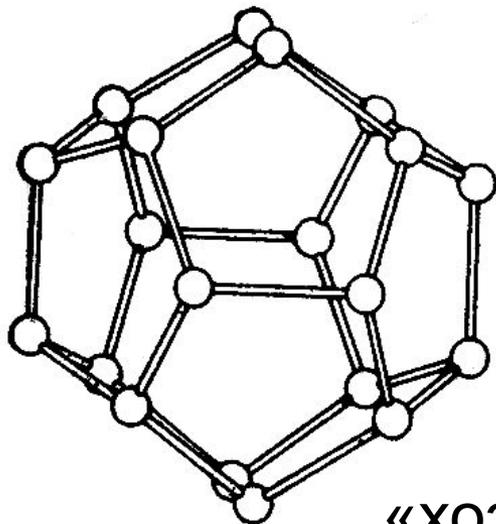
Гидраты атомов и молекул

выпадают в виде
кристаллов
при T (0-24)°C

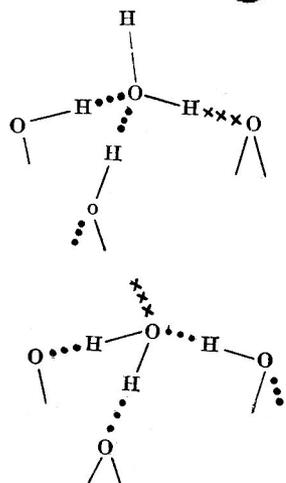
Примеры:



Частный случай комплексов «гость» - «ХОЗЯИН» -



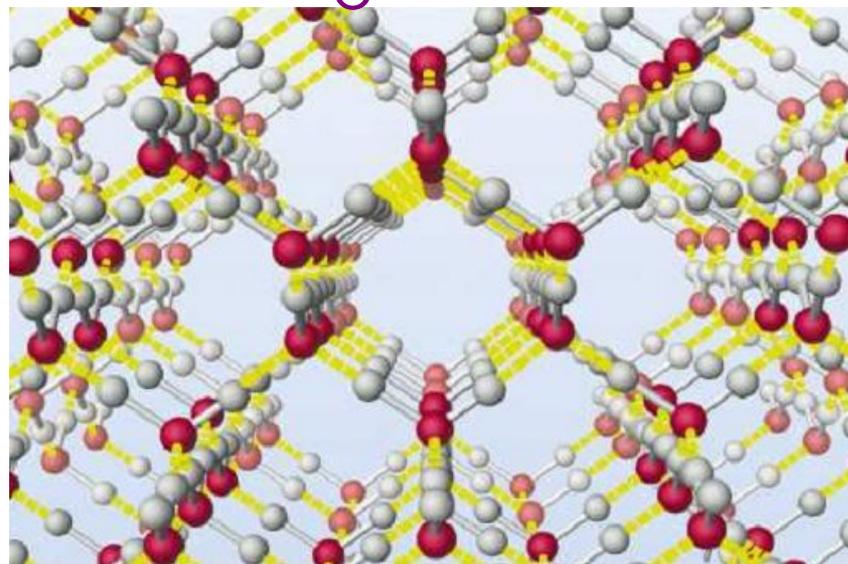
«ХОЗЯИН»



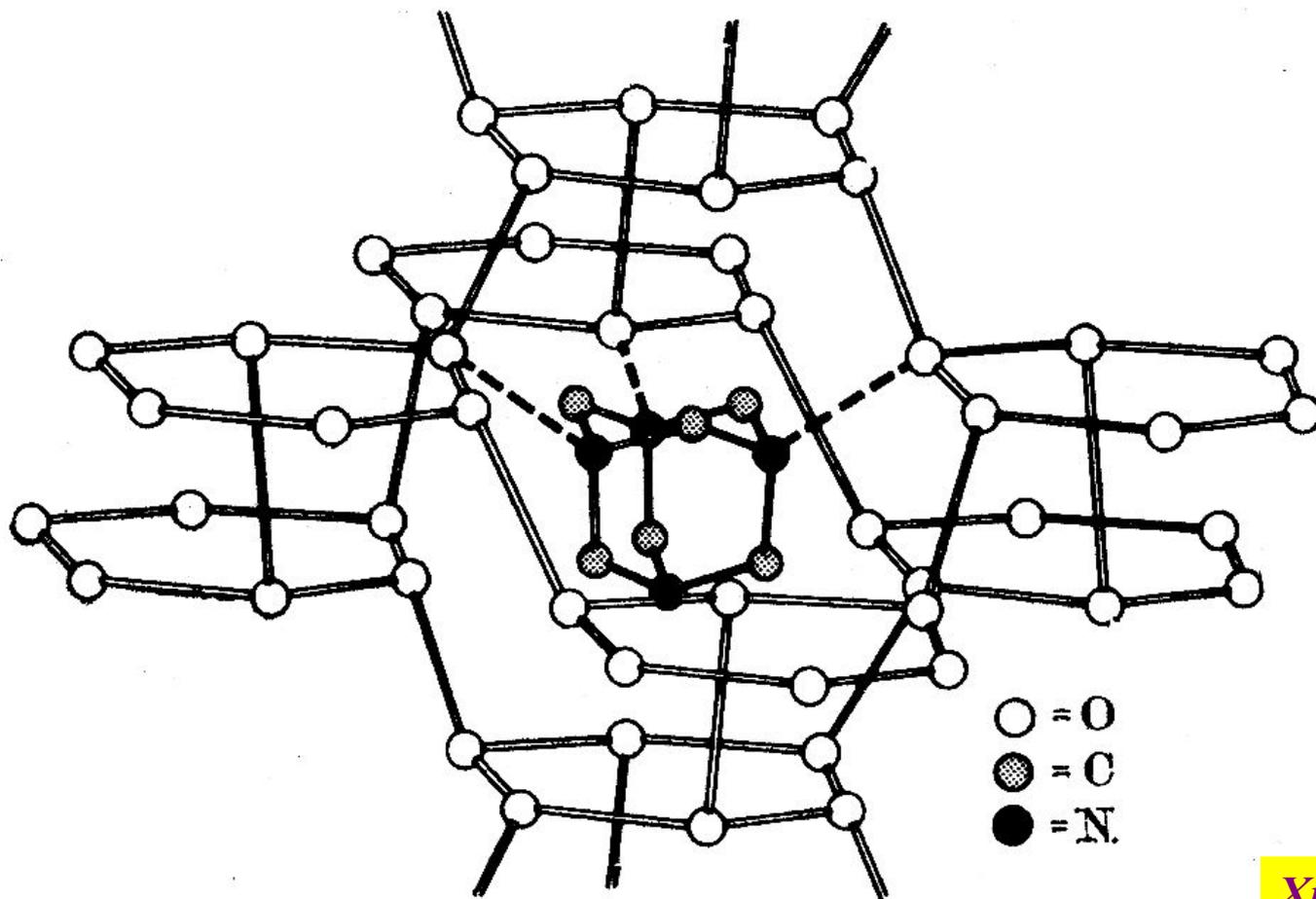
-додекаэдр из 20
молекул
воды, образующих
водородные связи с
внешними
молекулами воды

«клатраты» - соединения включения
(нет связей гостя с молекулами воды)

предельный состав – вплоть до $6\text{X} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$



Известны соединения, занимающие промежуточное положение между гидратами и клатратами: $X \cdot 6H_2O$, например, X – гексаметилентетрамин $(CH_2)_6N_4$



Хьюи, с. 185

После включения «гостя» в решетку «хозяина» возникают водородные связи

Способы выражения состава раствора

для раствора вещества “В” в растворителе “А”:

$$m_A + m_B = m_{\text{раствора}}$$

Безразмерные величины

Массовая доля **растворенного вещества**:

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$



$$w_B^{\%} = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot 100\%$$

Массовый процент

Мольная доля **растворенного вещества**: и растворителя

$$x_B = \frac{v_B}{v_A + v_B}$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A = \frac{v_A}{v_A + v_B}$$

$$x_B^{\%} = \frac{v_B}{v_A + v_B} \cdot 100\%$$

Мольный
процент

$$x_A^{\%} = \frac{v_A}{v_A + v_B} \cdot 100\%$$

Способы выражения состава раствора

Концентрации

Объемные

V – объем раствора

Молярная
концентрация
(МОЛЯРНОСТЬ)

$$C_M^B = \frac{V_B}{V}$$

$$C_M^B = \frac{m_B}{M_r^B} \frac{1000_{(мл/л)}}{V_{(мл)}}$$

Эквивалентная
концентрация
(НОРМАЛЬНОСТЬ)

$$C_N^B = \frac{V_{эқвB}}{V}$$

$$C_N^B = \frac{m_B}{M_{r_эқв}^B} \frac{1000_{(мл/л)}}{V_{(мл)}}$$

Массовые

Молярная
концентрация
(МОЛЯЛЬНОСТЬ)

$$C_m^B = \frac{V_B}{m_A}$$

$$C_m^B = \frac{m_B}{M_r^B} \frac{1000_{(г/кг)}}{m_{A(z)}}$$

не зависит от изменения
 T, P, V раствора
(возможны не с.у.).

Классификация растворов

Коэффициент растворимости (k_p) – количество граммов вещества, образующее насыщенный раствор в 100 г растворителя при данной T .

**По величине $\omega\%$
растворенного вещества**

**РАЗБАВЛЕННЫЕ,
 $\omega < 30\%$**

**КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ,
 $\omega > 30\%$**

**По растворимости
вещества**

НЕНАСЫЩЕННЫЙ,

$$m_B < k_p \quad \Delta G < 0$$

НАСЫЩЕННЫЙ,

$$m_B = k_p \quad \Delta G = 0$$

**Термодинамически
устойчивы, $\Delta G \leq 0$**

ПЕРЕСЫЩЕННЫЙ,

$$m_B > k_p$$

**Термодинамически
неустойчив, $\Delta G > 0$**

**(!) РАСТВОР МОЖЕТ
БЫТЬ ОДНОВРЕМЕННО:**

- 1. Концентрированным и насыщенным**
- 2. Разбавленным и насыщенным**
- 3. Концентрированным и ненасыщенным**
- 4. Разбавленным и ненасыщенным**

Образование растворов сопровождается **объемными** и **тепловыми** эффектами

ΔV

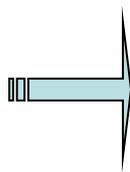
1 л воды + 1 л этилового спирта = 1.93 л раствора (-3.5%)

- уменьшение объема вызвано разрушением структуры воды, образованием новых водородных связей между молекулами воды и спирта (волюмострикция)

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

Чтобы при растворении

$$\Delta G < 0$$



$$\Delta H > 0$$
$$\Delta S > 0$$

$$\Delta H < 0$$
$$\Delta S > 0, \Delta S < 0$$

При растворении вещество взаимодействует с растворителем - **СОЛЬВАТАЦИЯ**

Теплота растворения

$$\Delta_s H = \Delta_{p.t.} H + \Delta_{solv} H$$

p.t. – фазовый переход
solv - сольватация

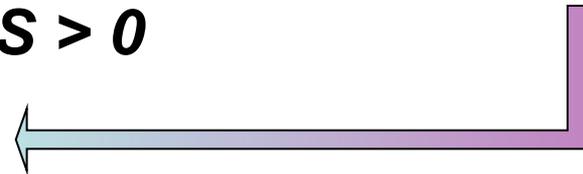
Аналогично для энтропии

$$\Delta_s S = \Delta_{p.t.} S + \Delta_{solv} S$$

Сольватация = упорядочение (ориентация частиц) $\Delta_{solv} S < 0$ (величина мала)

$$\Delta_{p.t.} S > 0$$

чаще $\Delta_s S > 0$



Идеальные растворы

Если смешиваемые жидкости неполярны и сходны по структуре и хим. связи, то

$$\Delta H \approx 0 \text{ и } \Delta V \approx 0 \quad (\text{напр., при смешивании толуола и бензола})$$

Смеси, в которых имеет место $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$, называются

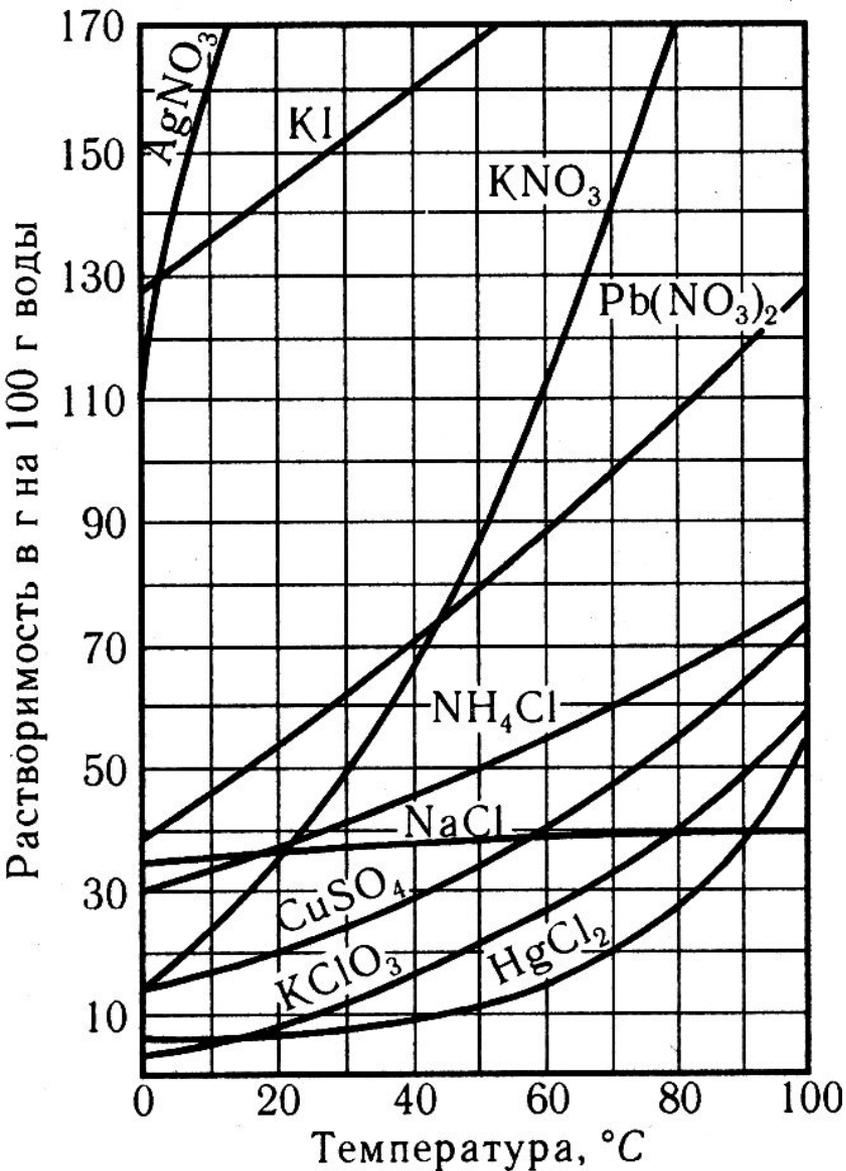
идеальными растворами

Свойства идеальных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь их концентрацией (для них строго выполняются рассматриваемые далее термодинамические соотношения – законы Рауля, Генри и т.д.)

Для идеального раствора при смешении $\Delta S > 0$ и не зависит от природы компонентов, а определяется их соотношением.

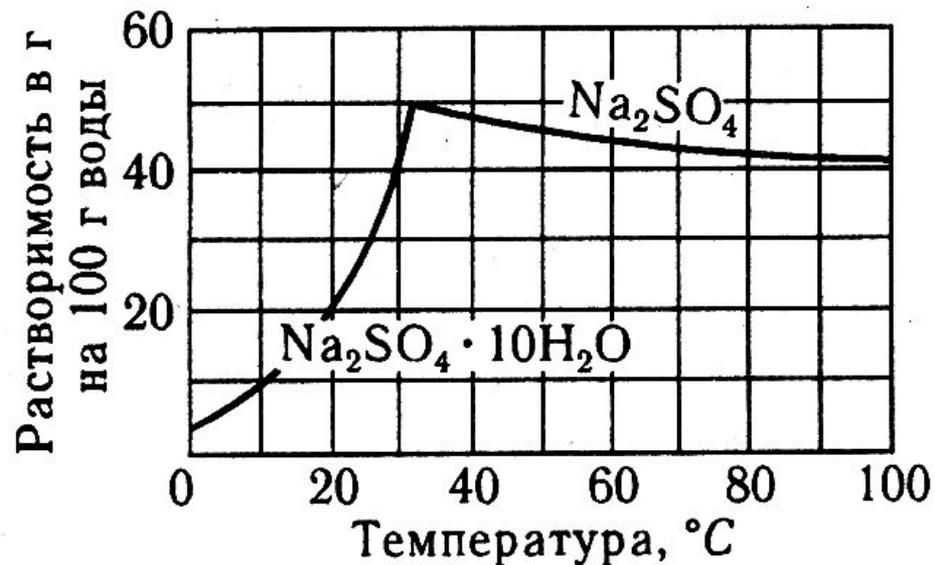
По некоторым свойства к идеальным близки **разбавленные** растворы, где из-за разобщенности частиц взаимодействиями между ними можно пренебречь

Растворимость



Растворимость большинства твердых веществ в воде:

- **от давления – не зависит** (V не меняется)
- **при нагревании увеличивается** (эндотермический процесс)
- **но может и уменьшаться** (экзотермический процесс – щелочи, сульфаты, соли Li, Mg, Al)



Растворение ионного соединения состоит из двух стадий – разрушения кристаллической решетки на свободные ионы и их гидратация:

Для вещества АВ (кр.): $U_{AB} = -\Delta H_{\text{реш.АВ}}$ и $\Delta_h H_A + \Delta_h H_B$

$$\Delta_s H_{AB} = U_{AB} + \Delta_h H_A + \Delta_h H_B$$

Теплота растворения вещества АВ ($\Delta_s H_{AB}$) измеряется в опыте

Если, например, известна $\Delta_h H_B$, то $\Delta_h H_A = \Delta_s H_{AB} - U_{AB} - \Delta_h H_B$

$U_{AB} > 0$, $\Delta_h H_{A,B} < 0$,
поэтому $\Delta_s H_{AB}$ может быть > 0 или < 0

Пример:

ΔH (кДж/моль):	$\Delta_h H_{\text{кат}} + \Delta_h H_{\text{ан}}$	U_{AB}	$\Delta_s H_{AB}$	эффект растворения
КОН	-338.9+(-510.5)	790.5	- 58.9	экзотермический
KNO ₃	-338.9+(-309.6)	684.5	+ 36.0	эндотермический

При растворении твердых веществ $\Delta S \gg 0$,
поэтому $\Delta G < 0$ и процесс самопроизволен

“Подобное растворяется в подобном”

М.Х. Карпетьянц (1981 г.):

Из старинных экспериментов

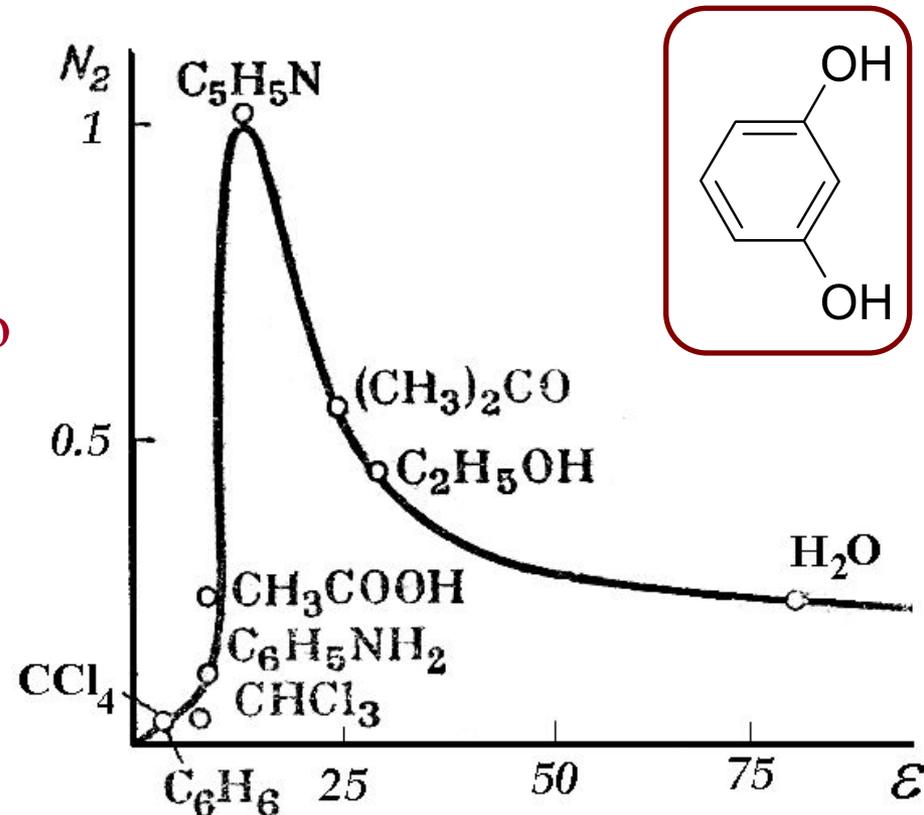


«К сожалению, до сих пор нет теории, с помощью которой можно было бы предсказывать и вычислять растворимость...»

Из экспериментов – **правило Семенченко**

Растворимость данного вещества проходит через максимум в ряду растворителей, расположенных по возрастающему значению межмолекулярного взаимодействия в них.

Отклонение – при хим. взаимодействии растворимость резко увеличивается



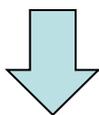
Раствор жидкости в жидкости

Изменение объема при взаимном растворении жидкостей невелико, поэтому мало зависит от давления (заметно возрастает только при высоких p)

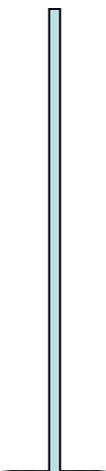
Влияние природы растворителя и растворяемого вещества

неограниченно растворимые
спирт/вода, бензол/гексан

ограниченно растворимые
фенол/вода, вода/диэтиловый эфир



наличие
водородных
связей между
ОН-группами
воды и спирта



ненасыщенные и
ненаправленные
дисперсионные силы
межмолекулярного
взаимодействия



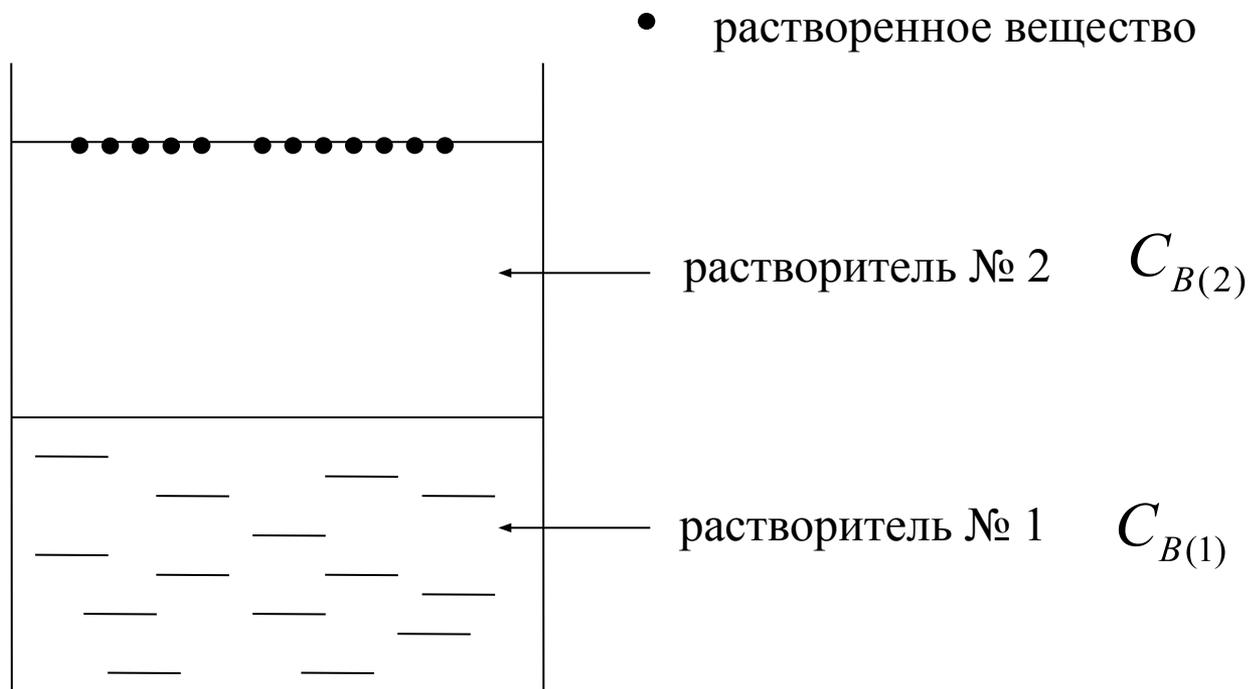
Примеры
Нитробензол/*n*-гексан
Вода/фенол

T_c - критическая температура растворения

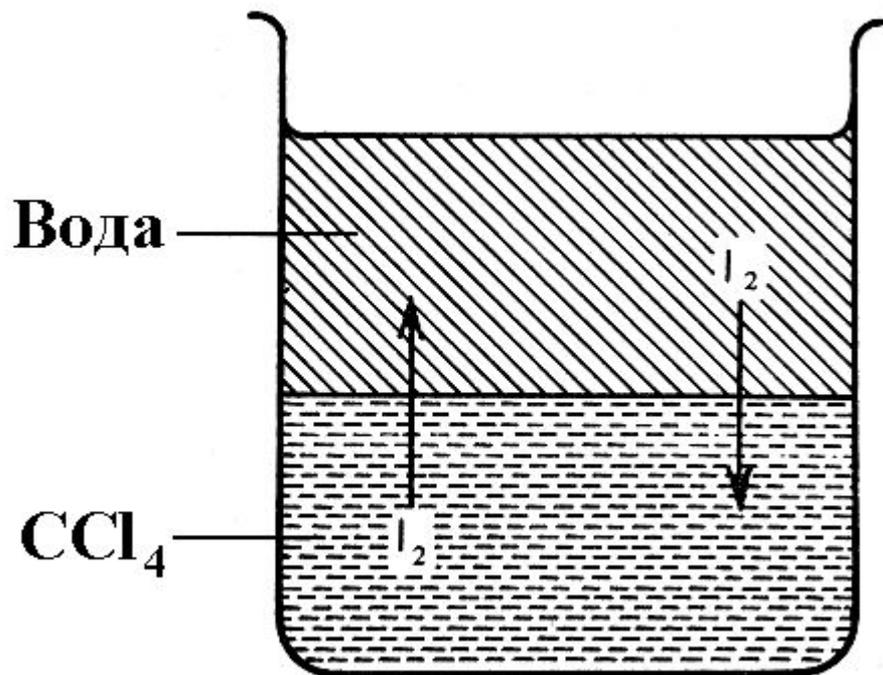
Закон распределения

*Вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной температуре остается **постоянным**, независимо от общего количества растворенного вещества*

$$K_D^B = \frac{C_{B(1)}}{C_{B(2)}}$$

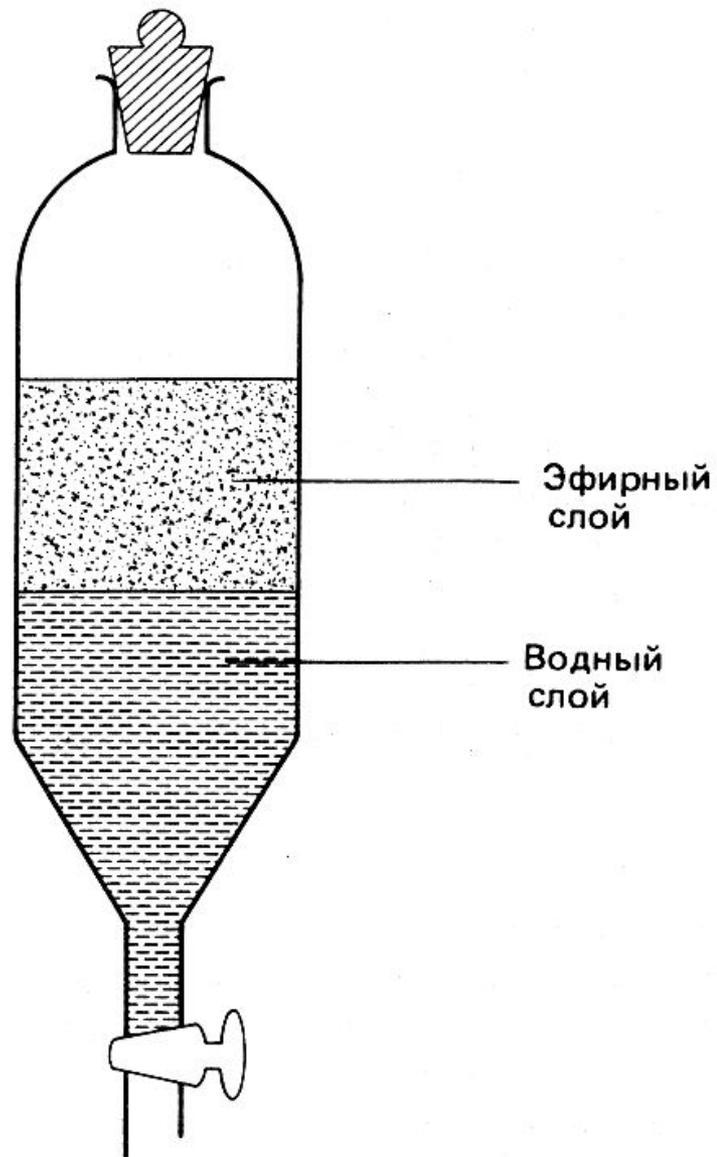


Экстракция

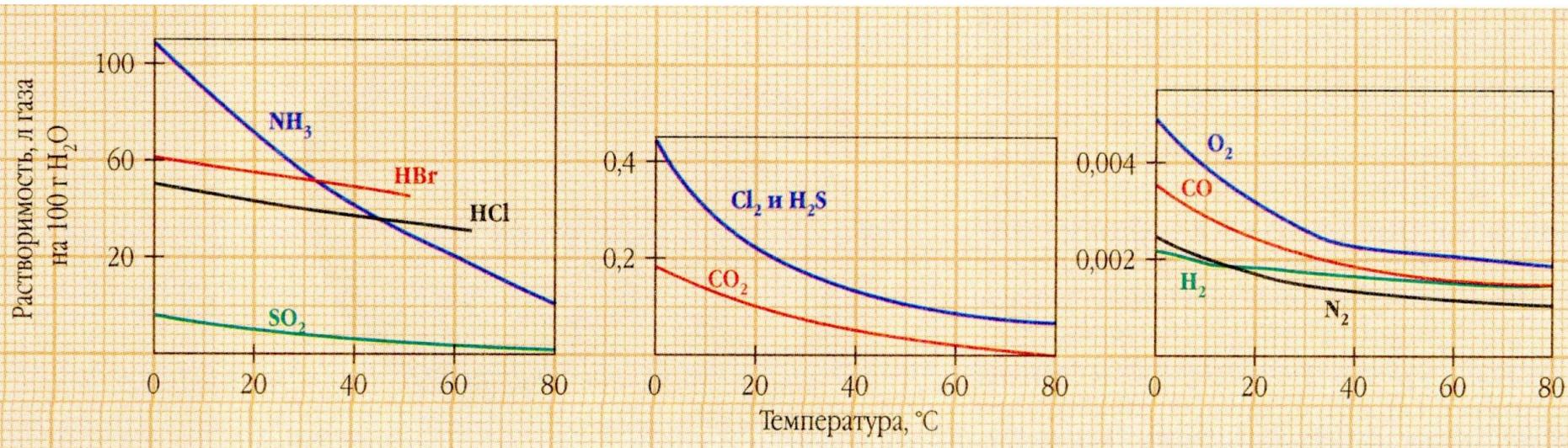


$$K_D^{I_2} = \frac{C_{I_2(\text{CCl}_4)}}{C_{I_2(\text{вода})}} = 85$$

$$K_D^{I_2} = \frac{C_{I_2(\text{бензол})}}{C_{I_2(\text{вода})}} = 400$$



РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ВОДЕ УМЕНЬШАЕТСЯ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ (экзотермический процесс)

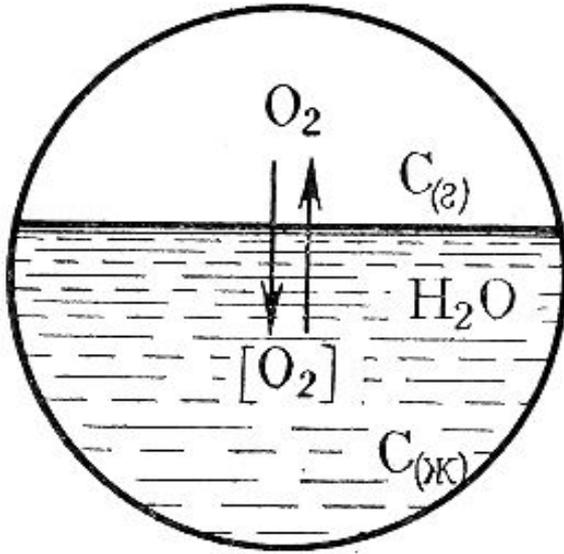


РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ В ВОДЕ:

В 1 V воды растворяется
700 V NH₃
400 V HCl
2 V H₂S

В органических растворителях газы часто растворяются с поглощением теплоты (эндотермически)

Закон Генри



$$C_{z(\text{газ.фаза})} = \frac{\nu}{V} = \frac{p}{RT}$$

$$K_D^z = \frac{C_{z(\text{газ.фаза})}}{C_{z(\text{ж})}} = \text{const}, \quad T = \text{const}$$

$$C_{z(\text{ж})} = \frac{p}{K_D^z RT} = kp$$

Растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью (если смесь газов – растворимость каждого определяется его парциальным давлением)

Но !

Объем газа, растворяющегося при $T = \text{const}$ в данном объеме жидкости, не зависит от его парциального давления:

$$C_{z(\text{ж})} = \frac{V_z(\text{н.у.})}{V_{\text{растворителя}}}$$

Влияние посторонних веществ на растворимость

В присутствии примесей растворимость данного вещества обычно уменьшается

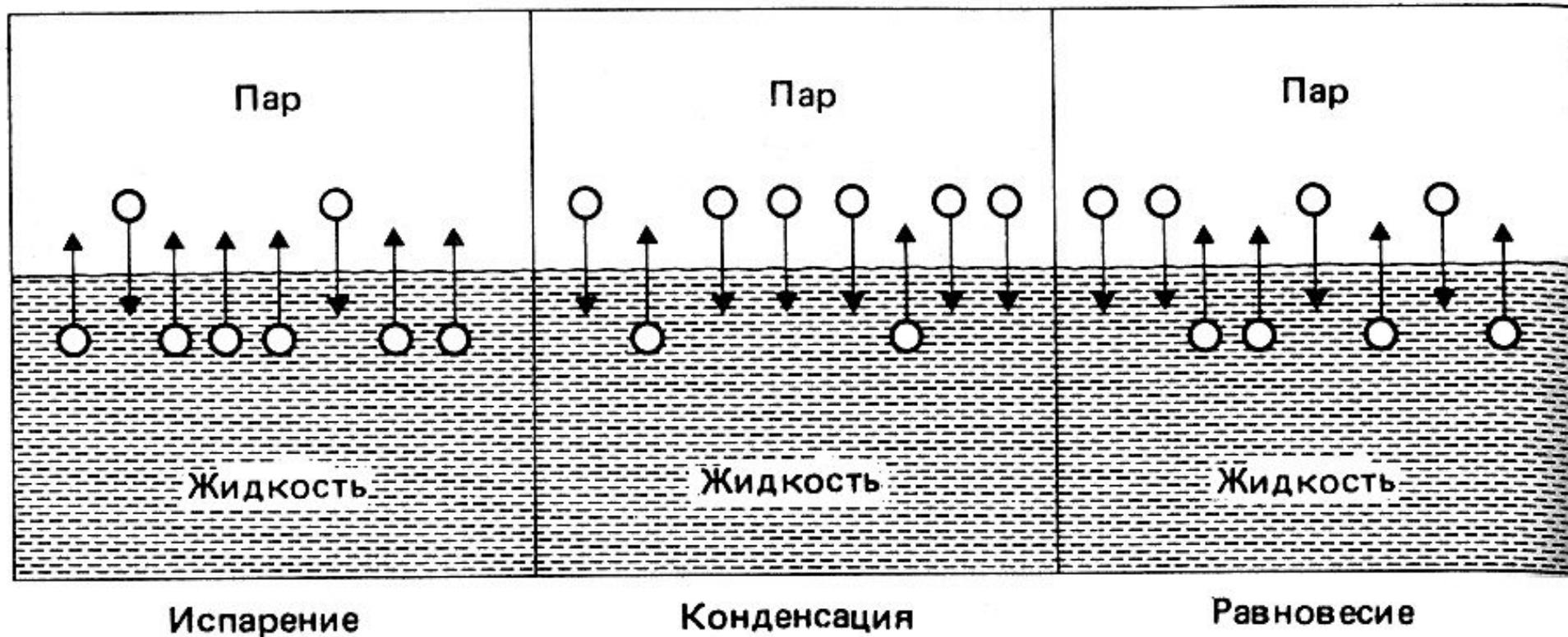
Пример: При 20°C хлор растворяется: в 1 г воды $\sim 3 \text{ см}^3$
в 1 г насыщенного раствора NaCl 0.3 см^3

то же наблюдается и для многих других веществ - **высаливание**

Одна из причин – сольватация соли, что ведет к уменьшению числа свободных молекул растворителя, а с ним – и к понижению растворяющей способности растворителя

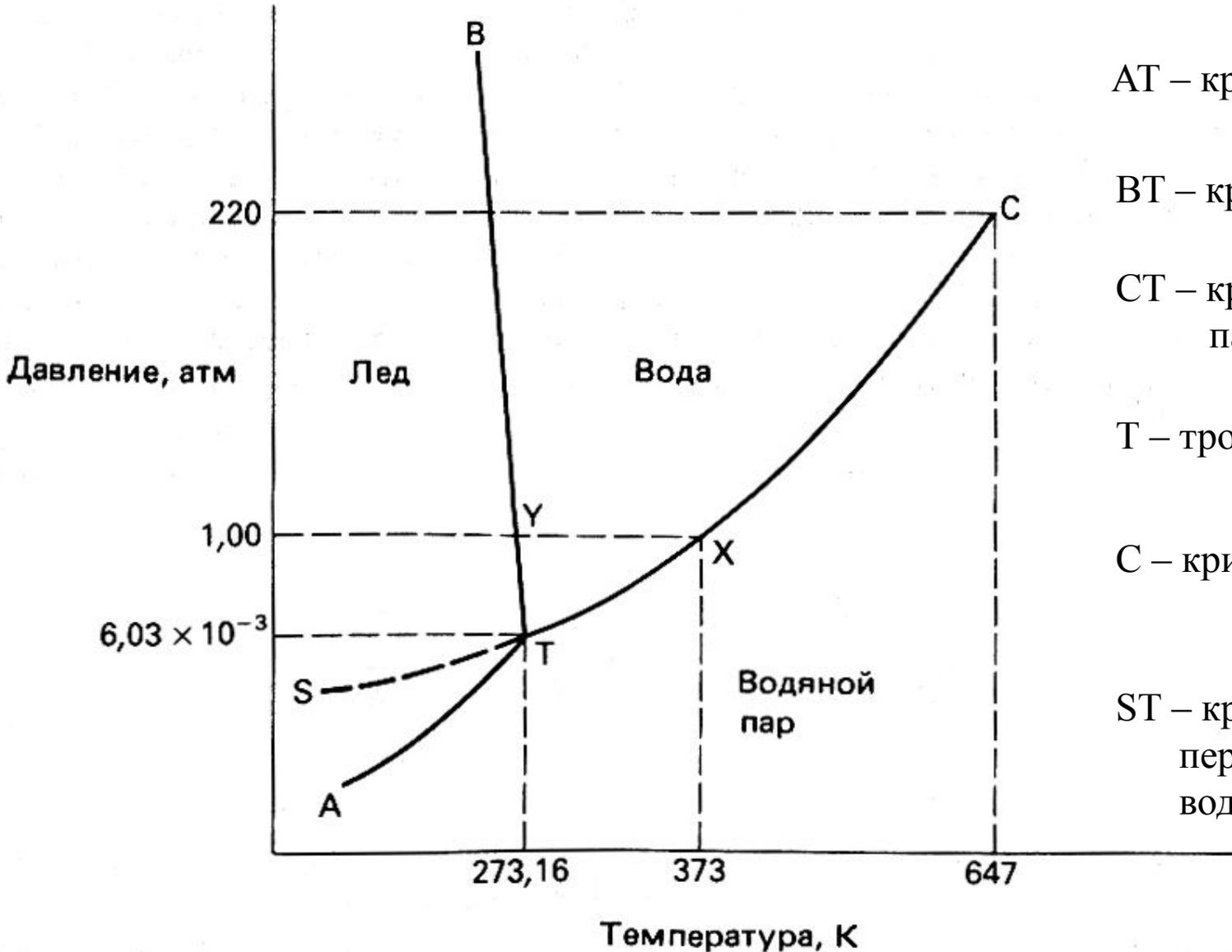
Растворы НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрим некоторые свойства разбавленных растворов (близких к идеальным)



Равновесие между водой и ее паром

Фазовая диаграмма воды



AT – кривая сублимации

BT – кривая плавления

CT – кривая давления пара воды

T – тройная точка

C – критическая точка

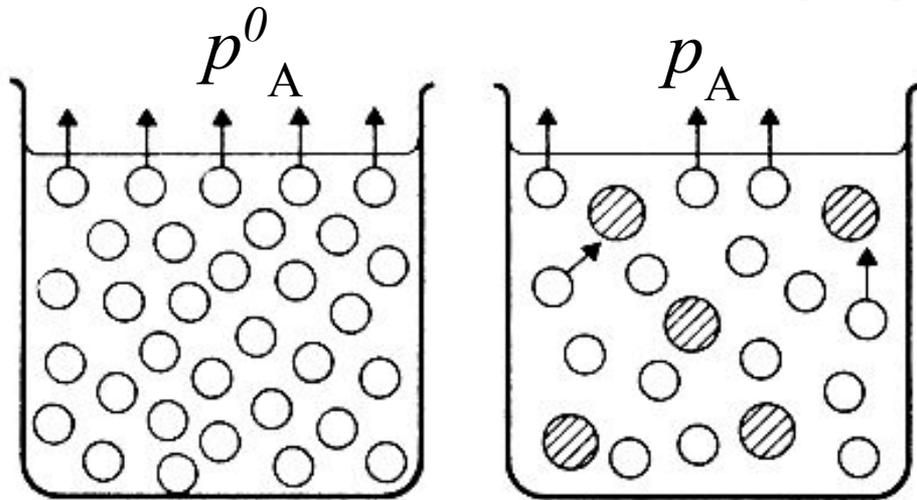
ST – кривая давления пара переохлажденной воды

Коллигативные свойства растворов

- зависят только от концентрации частиц растворенного вещества, но не от его химического состава

Понижение давления пара растворов

В – летучее
растворенное вещество



Чистый растворитель

Раствор

○ Частица растворителя

▨ Частица растворенного вещества

Для идеального раствора В в А:

$$p_A = x_A p_A^0 \quad \text{и} \quad p_B = x_B p_B^0$$

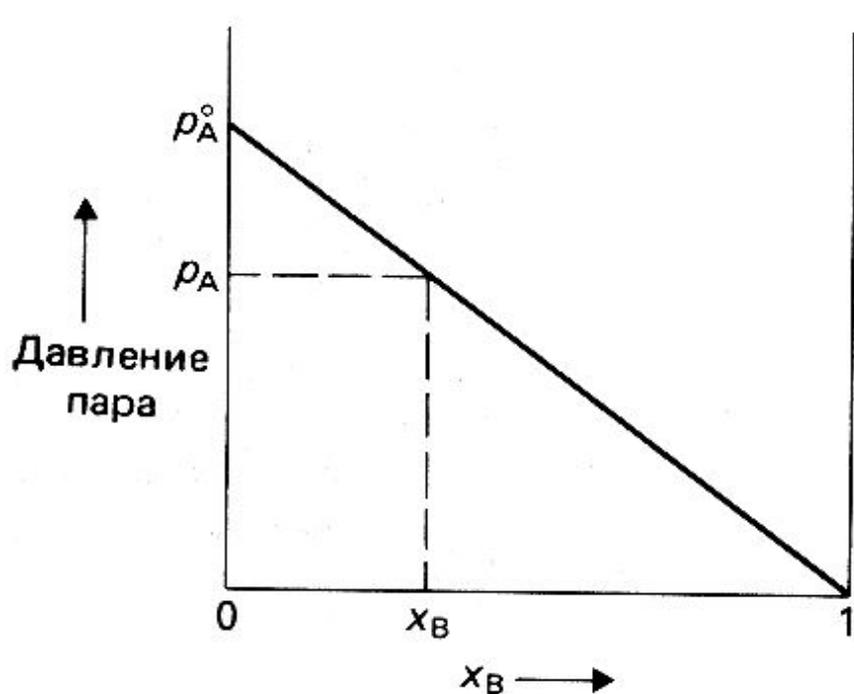
Учитывая, что $p = p_A + p_B$,

получаем

$$p = x_A p_A^0 + x_B p_B^0$$

Закон Рауля: парциальное давление пара (p_A) компонента А, находящегося в растворе, равно произведению давления пара чистого компонента А (p_A^0) и мольной доли (x_A) этого компонента в растворе.

Если В – нелетучее растворенное вещество,
то для его раствора в А справедливо:



$$p_A = x_A p_A^0$$

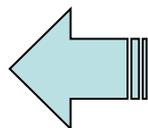
Имеем $x_A + x_B = 1$

или $x_A = 1 - x_B$

$$p_A = p_A^0 (1 - x_B)$$

$$p_A = p_A^0 - p_A^0 x_B$$

$$\frac{\Delta p_A}{p_A^0} = x_B$$

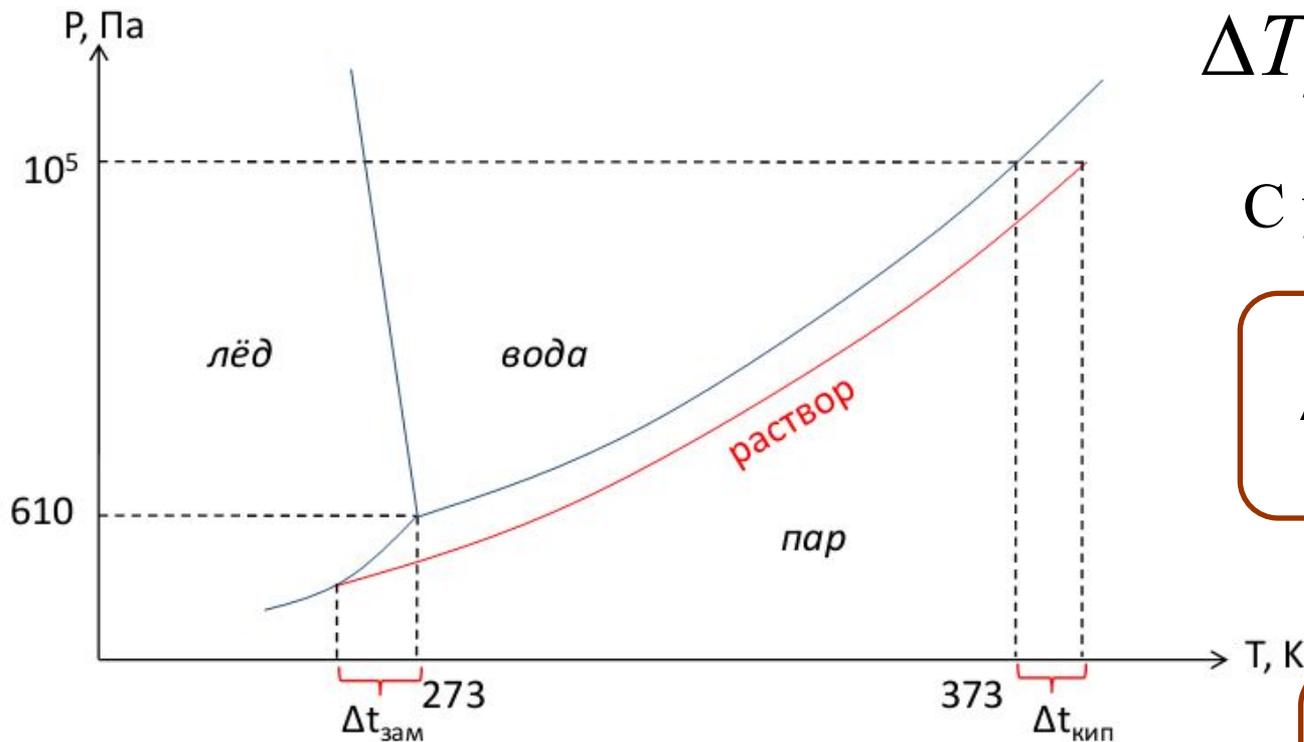


$$(p_A^0 - p_A) / p_A^0 = x_B$$

Закон Рауля: относительное понижение давление пара $\Delta p / p_A^0$ пропорционально мольной доле (x_B) нелетучего растворенного вещества.

Коллигативные свойства растворов

Повышение температуры кипения раствора



$$\Delta T_{\text{кип}} = K(p_A^0 - p_A)$$

С учетом закона Рауля:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m^B$$

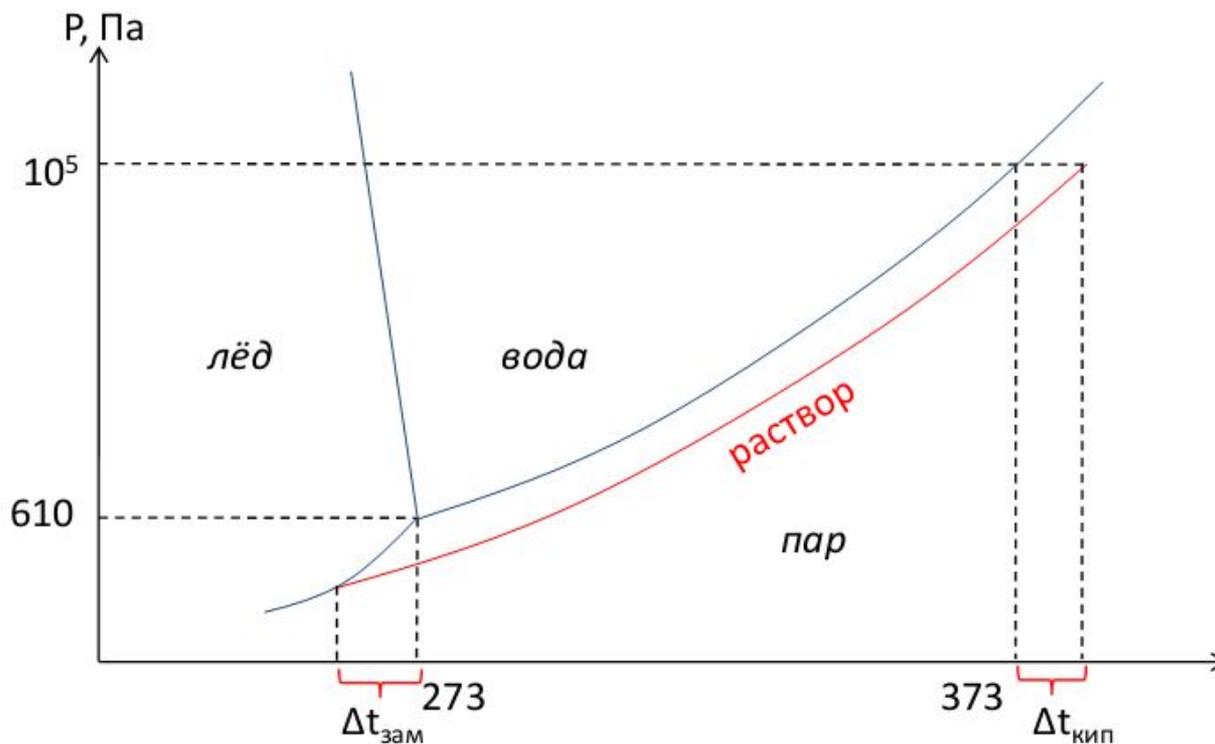
$$E = \frac{RT_{\text{кип}A}^2}{1000\Delta_{\text{кип}A}H}$$

E – эбуллиоскопическая константа ($\text{K} \cdot \text{кг}/\text{моль}$)

C_m^B – моляльная концентрация вещества B ($\text{моль}/\text{кг}$)

Коллигативные свойства растворов

Понижение температуры замерзания раствора



$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_t^B$$

K – криоскопическая константа ($\text{K} \cdot \text{кг}/\text{моль}$)

C_t^B – моляльная концентрация

→ T, K вещества B ($\text{моль}/\text{кг}$)

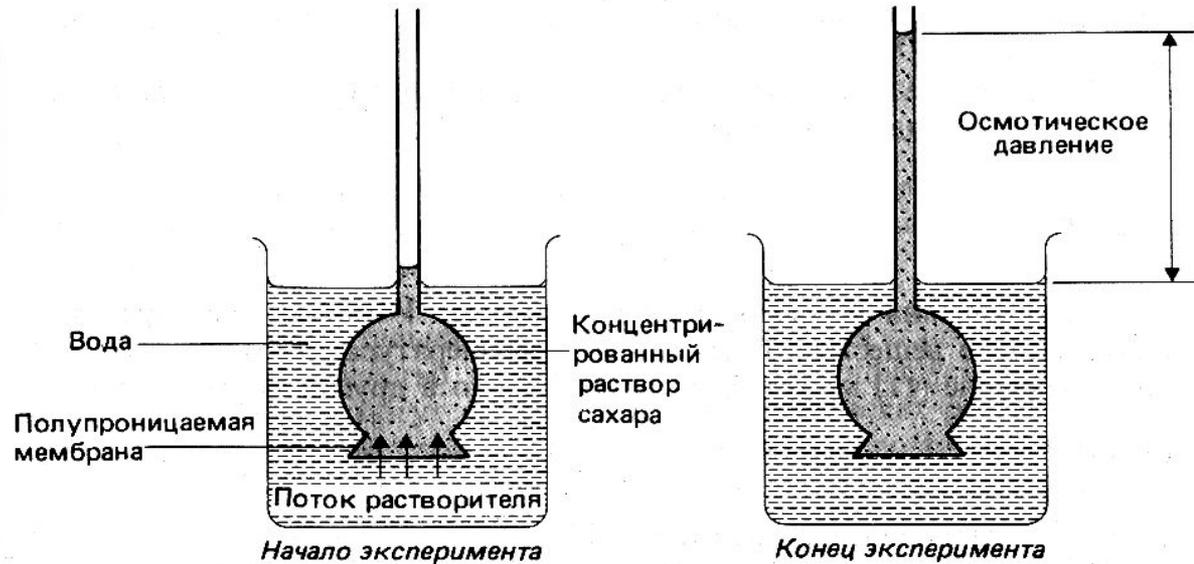
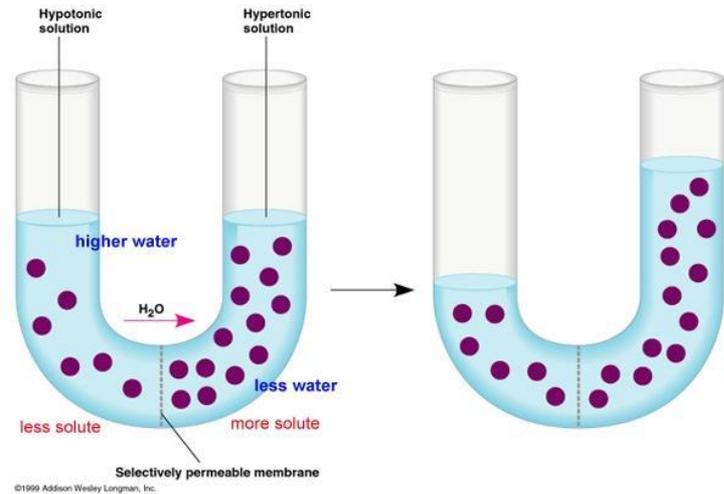
	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	K	E
H_2O	0	100	1.86	0.52
CH_3COOH	16.7	118.1	3.81	3.07
C_6H_6	5.5	80.1	5.4	2.57

$$K = \frac{RT_{\text{кристA}}^2}{1000\Delta_{\text{кристA}}H}$$

Коллигативные свойства растворов

Осмотическое давление

Осмоз – самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора или чистого растворителя в концентрированный раствор



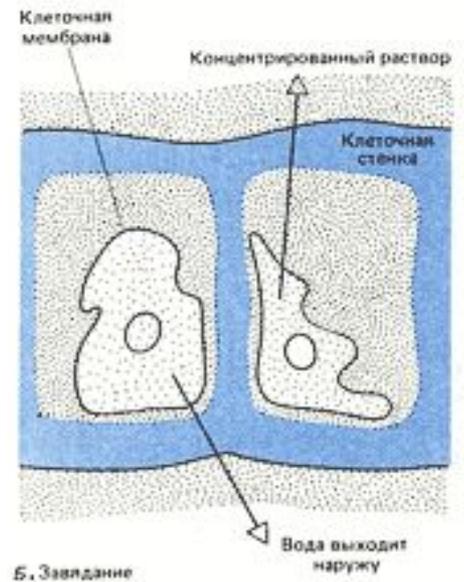
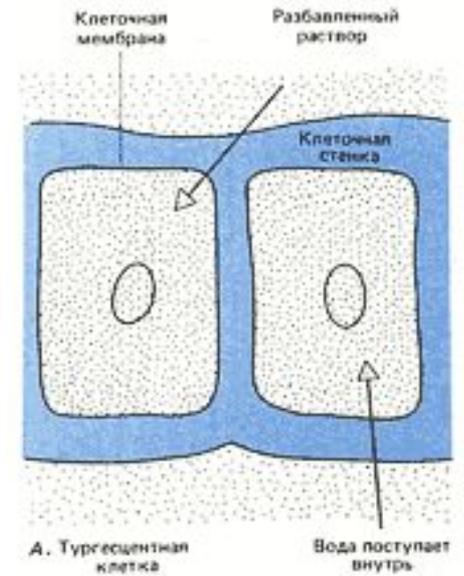
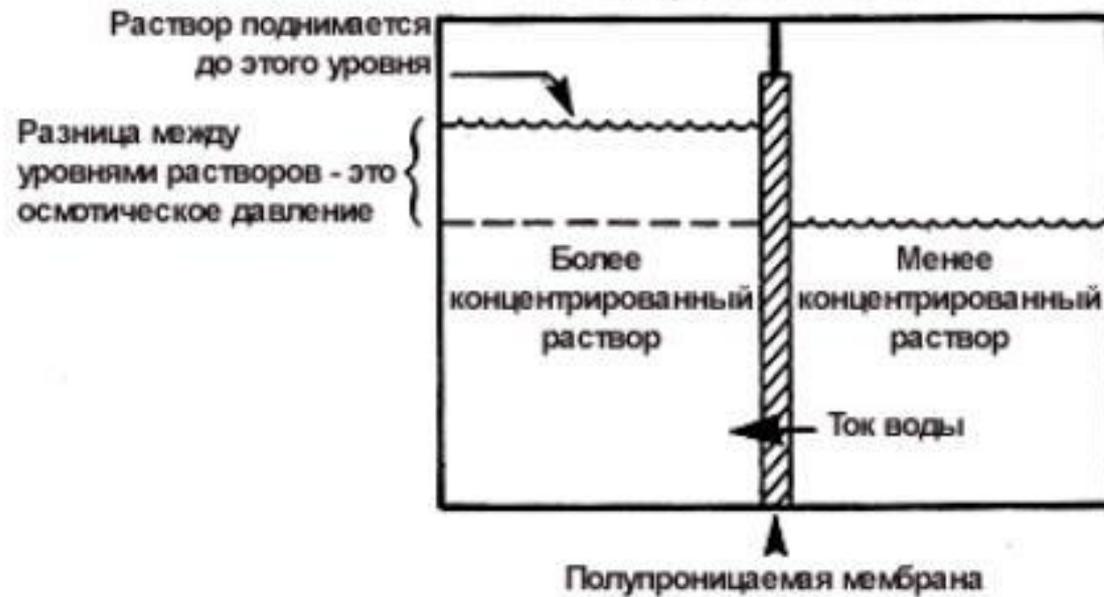
Осмотическое давление связано с температурой:

$$\pi V = n_B RT$$

Используя выражение для молярной концентрации:

$$\pi = C_M^B RT$$

Рисунок 1 - Осмос



Коллигативные свойства можно использовать для определения относительной молекулярной массы растворенного вещества:

по повышению температуры кипения раствора

$$M_B = \frac{1000E \cdot m_B}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_A}$$

по понижению температуры замерзания раствора

$$M_B = \frac{1000K \cdot m_B}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_A}$$

из величины осмотического давления раствора

$$M_B = \frac{1000m_B RT}{\pi V}$$

Аномальные значения $M_{(r)}$ получают в тех случаях, когда вещества в растворе:

- ассоциируют (растворы карбоновых кислот в органических растворителях)
- диссоциируют (растворы электролитов)

Растворы ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электропроводность растворов

Середина XIX века:

Вещества, которые в растворе или в расплаве проводят **электрический ток**, называются **электролитами**

Сванте Аррениус (Швеция, 1887 г.):

Вещества, которые в растворе или в расплаве частично или полностью распадаются на ионы и проводят **электрический ток за счет движения ионов**, называются **электролитами**

Теория электролитической диссоциации

Электролитическая диссоциация — распад электролитов на ионы при растворении в воде или расплавлении.

Электропроводность раствора электролита зависит от его концентрации. Характерной для данного вещества является **удельная электропроводность, κ** (греч. каппа)

κ – эл.пр-ть 1 см³ раствора, заключенного между электродами площадью 1 см²

В опыте находят электросопротивление ρ , а из него вычисляют κ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

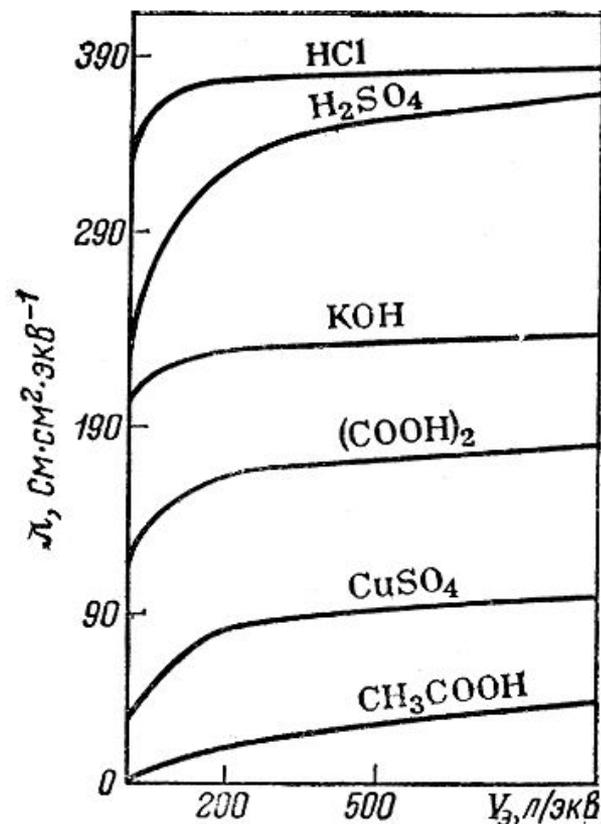
Эквивалентная электропроводность:

$$\lambda = \kappa \cdot V_{\text{Э}} \quad - \text{ где } V_{\text{М}} - \text{ объем раствора, содержащий 1 моль эквивалентов растворенного вещества}$$

λ_{∞} - эквивалентная эл.пр-ть при бесконечном разбавлении

α – степень электролитической диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{N_{\text{диссоц. молекул}}}{N_{\text{молекул раств. вещества}}}$$



Классификация электролитов по степени диссоциации

сильные $\alpha > 0.3$ (сильные кислоты, щелочи, почти все соли);

средней силы $0.3 > \alpha > 0.03$ (фосфорная кислота);

слабые $\alpha < 0.03$ (слабые кислоты, слабые основания, вода)

При **диссоциация** электролита:



возрастает **общее число частиц** растворенного вещества (*молекул и ионов*) в растворе

по сравнению

с раствором неэлектролита той же молярной концентрации

Для растворов ЭЛЕКТРОЛИТОВ:

**(!) ЗАВЫШЕНЫ
значения**

- относительного понижения **давления пара**, $\Delta p/p_A^0$
- понижения температуры **замерзания** растворов, ΔT_3
- повышения температуры **кипения** растворов, ΔT_k
- **осмотического давления**, π

→ **Свойства**, зависящие только от **общего числа частиц** растворенного вещества (*коллигативные*)

→ проявляются в растворах **электролитов** в большей степени **(!)**

Изотонический коэффициент,
 i

Я.Х. Вант-Гофф, 1886 г.



**ПОПРАВКА
на неидеальность**

- отклонение **реально наблюдаемой величины свойства** от значения для **идеального раствора**

Изотонический коэффициент равен **отношению** реально наблюдаемой **величины того или иного свойства** к рассчитанной **при условии идеального раствора**:

$$i = \frac{\Delta p_{(эксп.)}}{\Delta p_{(идеал.)}} = \frac{\Delta T_{зам. (эксп.)}}{\Delta T_{зам. (идеал.)}} = \frac{\Delta T_{кип. (эксп.)}}{\Delta T_{кип. (идеал.)}} = \frac{\pi_{(эксп.)}}{\pi_{(идеал.)}}$$

ОТКЛОНЕНИЕ может быть вызвано:

- 1) **Увеличением числа частиц в растворе за счет диссоциации** (для многих растворов электролитов $i > 1$)
- 2) **Взаимодействием частиц в растворе (межионные взаимодействия)**

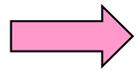
ИЗОТОНИЧНОСТЬ двух растворов означает, что они имеют **одинаковые**:

- Осмотическое давление;
- Понижение давления пара над раствором;
- и др. **одинаковые** коллигативные свойства.

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита соотношением:

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

Здесь: α – степень диссоциации,
 k – число ионов при диссоциации одной формульной единицы:
 $\text{NaCl} \square \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$: для NaCl $k = 2$, BaCl_2 $k = 3$ и т.д.



Найдя по **экспериментальным данным** значение i , можно вычислить **степень диссоциации** электролита в данном растворе!

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

Однако, в случае **сильных** электролитов, найденное значение α – лишь «**кажущаяся**» степень диссоциации, поскольку **в растворах** сильные электролиты **диссоциированы полностью**, т. е. $\alpha \sim 1$ (!)

Наблюдаемое отличие **кажущейся степени диссоциации** от **1** связано с **межионными взаимодействиями** в растворе.

Осмотическое давление раствора электролита:

$$\pi = iC_M RT$$

C_M – молярная концентрация электролита, моль/л;

R – газовая постоянная (8.314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹);

T – абсолютная температура, К.

Понижение давления пара растворителя над раствором:

$$\Delta p = p^0 - p = p^0 \frac{i x_B}{x_A + i x_B}$$

p^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

p – давление насыщенного пара над раствором;

x_B – мольная доля растворенного вещества

x_A – мольная доля растворителя;

i – изотонический коэффициент.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора электролита:

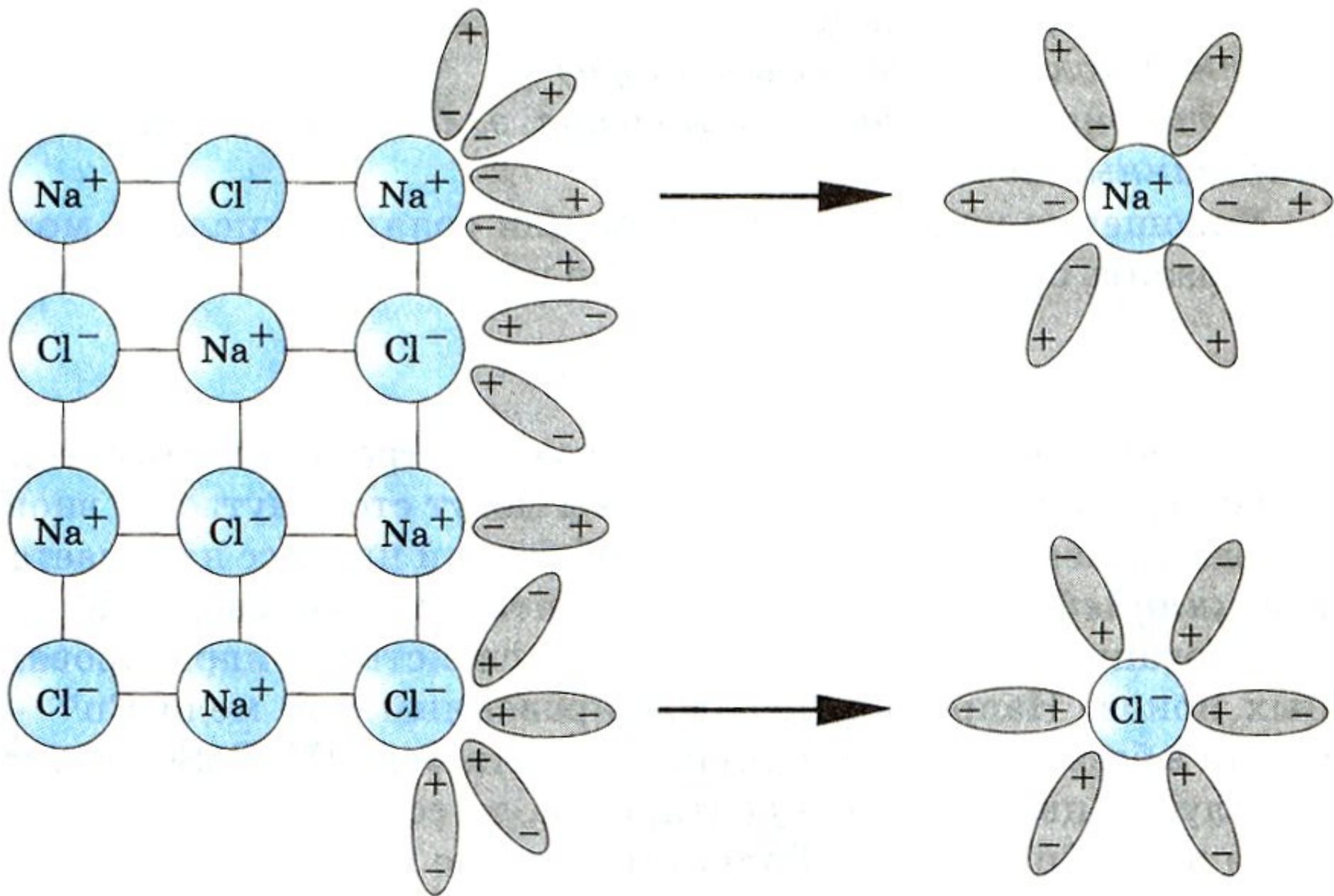
$$\Delta T_{\text{зам}} = iK \cdot C_m$$

C_m – молярная концентрация электролита;

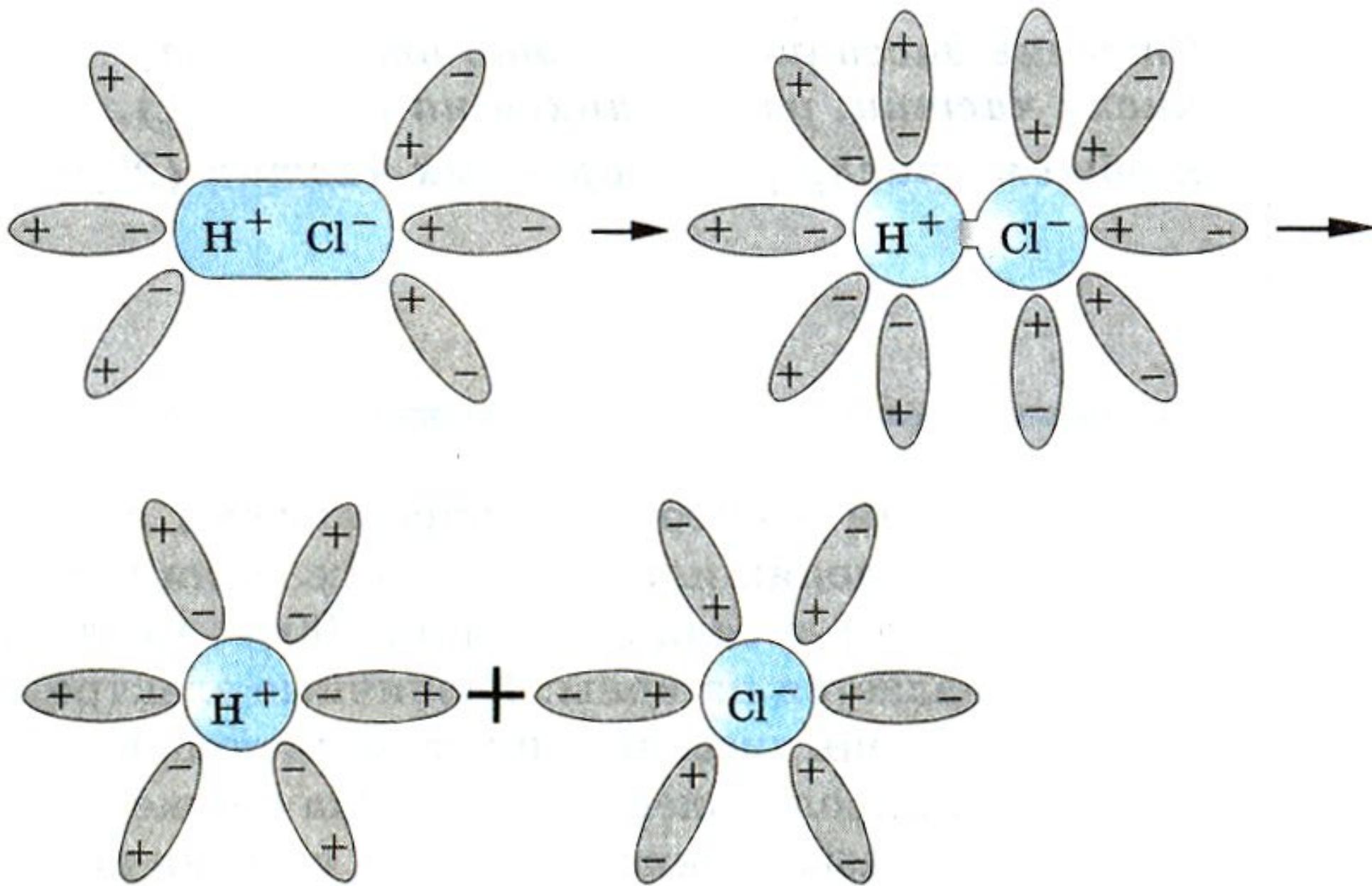
K и E – соответственно криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные растворителя.

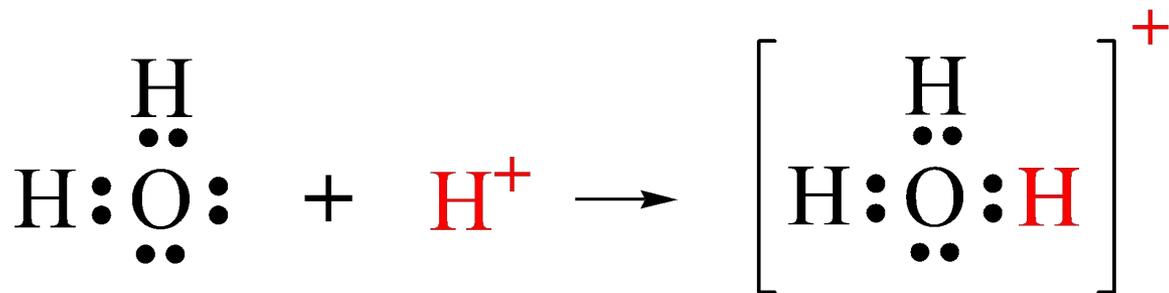
$$\Delta T_{\text{кип}} = iE \cdot C_m$$

Механизм диссоциации NaCl

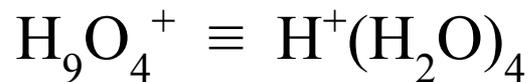
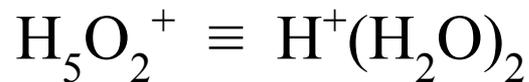
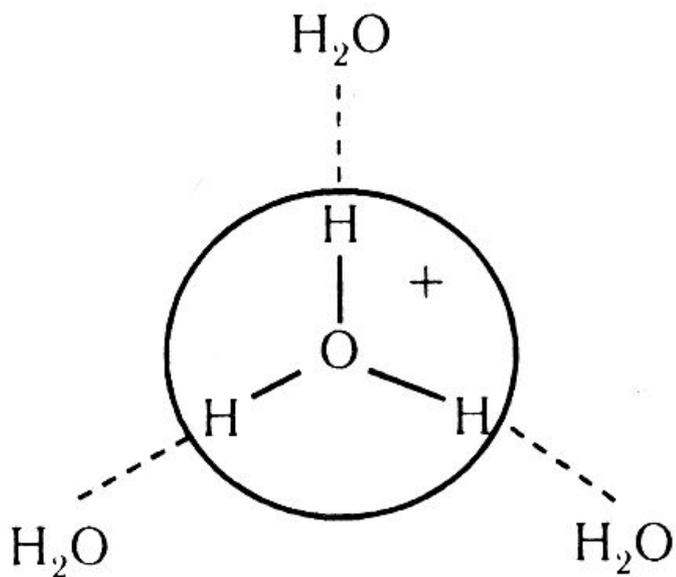


Механизм диссоциации HCl





H_3O^+ - катион гидроксония



Из данных РСА (рентгеноструктурного анализа)

Теории кислот и оснований

1. Аррениус Теория электролитической диссоциации Швеция, 1887 г. (растворитель – вода)

КИСЛОТА

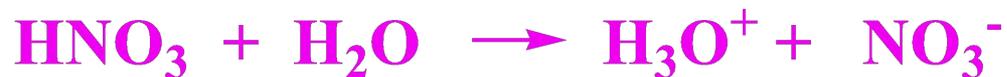
H⁺-содержащее
соединение

электролит



диссоциирует

с образованием ионов H⁺:



ОСНОВАНИЕ

OH⁻-содержащее
соединение

электролит



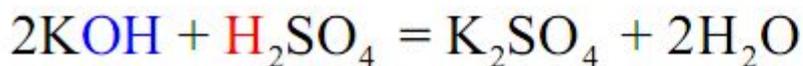
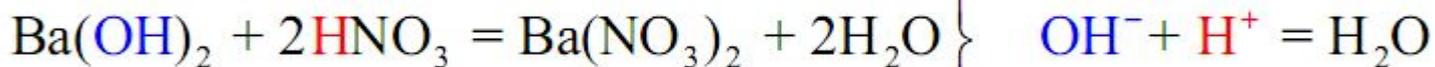
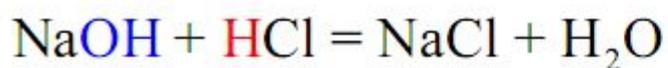
диссоциирует

с образованием ионов OH⁻:



(+) Теория Аррениуса позволила :

- объяснить *практически постоянное(!)* значение энтальпии ($\Delta H < 0$) реакций нейтрализации $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$:



- дать количественную оценку СИЛЫ КИСЛОТЫ и ОСНОВАНИЯ:

$$K = (C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}) / C_{\text{HA}}$$

- объяснить *каталитические свойства* кислот (за счет H^+) в реакциях этерификации.

(-) Недостатки

- применима только к водным растворам;
- понятие «основания» ограничено только соединениями с *ОН-группами*.

Слабые электролиты

Электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью: ($\alpha < 0.03$)

слабые кислоты (**НА**), слабые основания (**ВОН**), вода
(**Acid**) **КИСЛОТА** (**Base**) **ОСНОВАНИЕ**

В растворах **слабых электролитов** устанавливается равновесие между **недиссоциированными** молекулами и **продуктами их диссоциации** – **ионами** (равновесие сильно смещено влево):



Константа этого равновесия – **константа диссоциации** $K_{\text{д}}$
(K_a **для кислоты** и K_b **для основания**)

связана с **концентрациями** соответствующих частиц соотношением:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{НА}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{ВОН}]}$$

Для слабых электролитов в справочных таблицах обычно приводят константы диссоциации K_a или их отрицательные десятичные логарифмы $-\lg(K_a) = pK_a$

ЭЛЕКТРОЛИТ	K_a	pK_a
Пероксид водорода H_2O_2	$2.6 \cdot 10^{-12}$	11.58
Азотистая кислота HNO_2	$4.0 \cdot 10^{-4}$	3.40
Уксусная кислота CH_3COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75
Угольная кислота H_2CO_3	K_1 $4.5 \cdot 10^{-7}$	6.35
	K_2 $4.7 \cdot 10^{-11}$	10.33
Серная кислота H_2SO_4	K_1 10^8	-8
	K_2 $1.2 \cdot 10^{-2}$	1.92
Хлорная кислота $HClO_4$	10^{10}	-10
Соляная кислота HCl	10^7	-7
Иодоводородная кислота HI	10^{11}	-11

если $pK_a \ll 0$ ($K_a \gg 1$), то кислота сильная
 $pK_a \gg 0$ ($K_a \ll 1$), то кислота слабая

ЭЛЕКТРОЛИТ	K_b	pK_b
Гидроксид аммония NH_4OH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75

Закон разбавления Оствальда (1888 г.)

Для равновесия $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ степень диссоциации: $\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HA}}}$

концентрация ионов $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot C_{\text{HA}} = \alpha \cdot C$

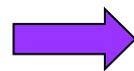
а концентрация $[\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot C_{\text{HA}} = (1 - \alpha)C$

→ Константа диссоциации: $K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(\alpha \cdot C)(\alpha \cdot C)}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)}$

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

Для слабого электролита, когда $\alpha \ll 1$, $(1 - \alpha) \approx 1$, тогда

→ $K_{\text{д}} = \alpha^2 C$



$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$$

СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Практически полностью диссоциируют в растворах на ионы.

Концентрация ионов довольно велика (!)

- ➔ Заметно проявляются **силы межйонного взаимодействия (!)**
- ➔ **Свойства электролита**, зависящие от числа ионов, **проявляются слабее**, чем стоило ожидать от полной диссоциации электролита.
- ➔ Неприменимо уравнение ЗДМ при подстановке в него **истинных концентраций** сильного электролита (!)
- ➔ Для описания состояния ионов в растворе пользуются, наряду с концентрацией ионов в растворе, их **активностью (a)**, т.е. условной **ЭФФЕКТИВНОЙ** концентрацией ионов:

$$a = f \cdot C_M$$

здесь f - коэффициент активности

Коэффициент активности, f

- мера различия **идеального** и **реального** растворов

- учитывает взаимодействие ионов в растворе (!)

Коэффициенты активности:

- для **разных** ионов **различны**;
- с **разбавлением** раствора их значение приближается к 1;
- в разбавленных растворах они зависят от **заряда** иона и **ионной силы** раствора.

Ионная сила (I , иногда μ)

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

C – молярная концентрация всех ионов в растворе;

z – заряд всех ионов в растворе.

Согласно теории

Дебая-Хюккеля

коэффициент активности связан с ионной силой:

$$\lg f = -0.5 z^2 \sqrt{I}$$

z – заряд иона в растворе.

Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля

Для предельно разбавленных растворов электролитов, состоящих из катионов и анионов, распределенных в бесструктурной среде - растворителе с диэлектрической проницаемостью $\epsilon > 1$

учитывается только кулоновское взаимодействие ионов, которое приводит к уменьшению коэффициента активности ионов (f) с ростом концентрации.

Согласно теории Дебая-Хюккеля

молярный коэффициент активности электролита можно вычислить по уравнению:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{A\sqrt{c}}{1 + \beta a_0 \sqrt{c}}$$

c – молярная концентрация растворенного вещества;

a_0 – кажущийся радиус растворенного иона;

A - коэффициент, характеризующий растворитель
(для воды $A = 0.95$ при 298 K);

β – постоянная, зависящая от температуры.

Для простоты в дальнейшем будем пользоваться концентрациями, а не активностями

Ионное произведение воды. Водородный показатель.

Вода – слабый электролит, диссоциирует в незначительной степени:



Этому процессу соответствует константа диссоциации (K):

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

Значение K можно вычислить экспериментально, например, по электрической проводимости при 25°C:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

Концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ – величина постоянная и равна:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 1 \text{ л}} = 55.55 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Тогда уравнение для константы диссоциации воды можно записать следующим образом:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ при данной температуре 25°C постоянно:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.55 = 10^{-14}$$

Обозначим
произведение

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$



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

Величина K_w называется **ИОННЫМ ПРОИЗВЕДЕНИЕМ ВОДЫ** и является постоянной при данной температуре не только для чистой воды, но и для разбавленных растворов любых веществ

Поскольку диссоциация воды - **эндотермический процесс**, то с **ростом температуры** диссоциация **усиливается** и значения **ионного произведения воды** K_w **возрастают**.

Значения K_w H_2O и pK_{H_2O} при разных температурах:

$t, ^\circ C$	10	18	25	37	50	60	80	100
$K_w H_2O \cdot 10^{14}$	0.29	0.57	1.00	2.47	5.47	9.61	25.1	55.0
pK_{H_2O}	14.54	14.24	14.00	13.61	13.26	13.02	12.60	12.26



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

В чистой воде концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ одинаковы и при 25°C: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л

Значение **ионного произведения воды** K_w можно вычислить и из ΔG° реакции диссоциации воды при 25°C по формуле:

$$\Delta G^\circ = - RT \cdot \ln K$$

$$\ln K_w = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} = - \frac{79.89 \cdot 1000}{8.314 \cdot 298.15} = -32.229$$

$$K_w = 1.007 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}$$

Увеличение концентрации **водородных ионов** вызывает **уменьшение** концентрации **гидроксид-ионов**, и наоборот.

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

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

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

→ рН - характеристика кислотности среды

Кислотность или щелочность среды в водных растворах оценивают значением рН – водородным показателем.

Термин рН - **p**undus **H**ydrogenium
(«ПУНДУС ГИДРОГЕНИУМ»
с *латинс.* «**ВЕС ВОДОРОДА**»)

Понятие рН ввел датский химик **С. Зёренсен** (1909 г.)

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Для чистой воды при с.у. $\text{pH} = 7$

При $\text{pH} < 7$ раствор **кислый**, при $\text{pH} > 7$ раствор **щелочной**.

рОН – гидроксильный показатель

При $t = 25^\circ\text{C}$

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

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

Расчет pH в растворах сильных электролитов

Пример 1: Вычислить pH 0.001 М раствора азотной кислоты.

В разбавленных растворах сильных электролитов диссоциацию электролита на ионы считают полной:



Тогда концентрация ионов $[\text{H}^+] = C_{\text{HNO}_3} = 0.001$ моль/л,

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg(0.001) = -\lg(10^{-3}) = 3$$

(!)

Однако для более точных расчетов pH используют не концентрацию, а активность ионов H^+ в растворе:

$$\text{pH} = \text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg (f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+})$$

Расчет рН в растворах сильных электролитов

Пример 2: Вычислить рН 0.0001 М раствора гидроксида калия.

Непосредственно вычислить рН в растворах оснований невозможно, для этого сначала рассчитывают значения гидроксильного показателя **рОН**.

Из уравнения диссоциации КОН (при условии 100%-ной диссоциации):



концентрация ионов $[\text{OH}^-] = C_{\text{KOH}} = 0.0001$ моль/л,

$$\text{рОН} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg(10^{-4}) = 4$$

$$\text{рН} + \text{рОН} = 14$$

$$\Rightarrow \text{рН} = 14 - \text{рОН} = 14 - 4 = 10$$

Расчет pH в растворах слабых электролитов

Для равновесий в растворах слабых электролитов:



$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HA}}} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{HA}}}}$$

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

$$\lg \alpha = \frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}}$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_{\text{HA}})$$



$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{BOH}}} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_{\text{BOH}}}}$$

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

$$\lg \alpha = \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{BOH}}$$

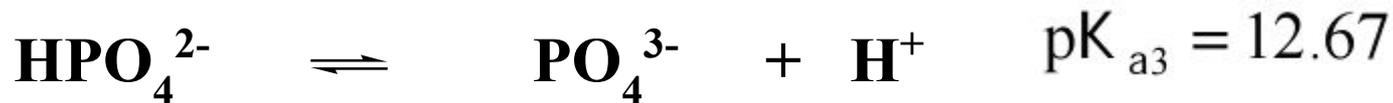
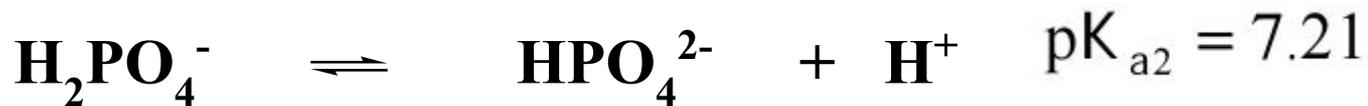
$$\text{p}K_b = -\lg K_b$$

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg C_{\text{BOH}})$$

Зависимость состава раствора от pH

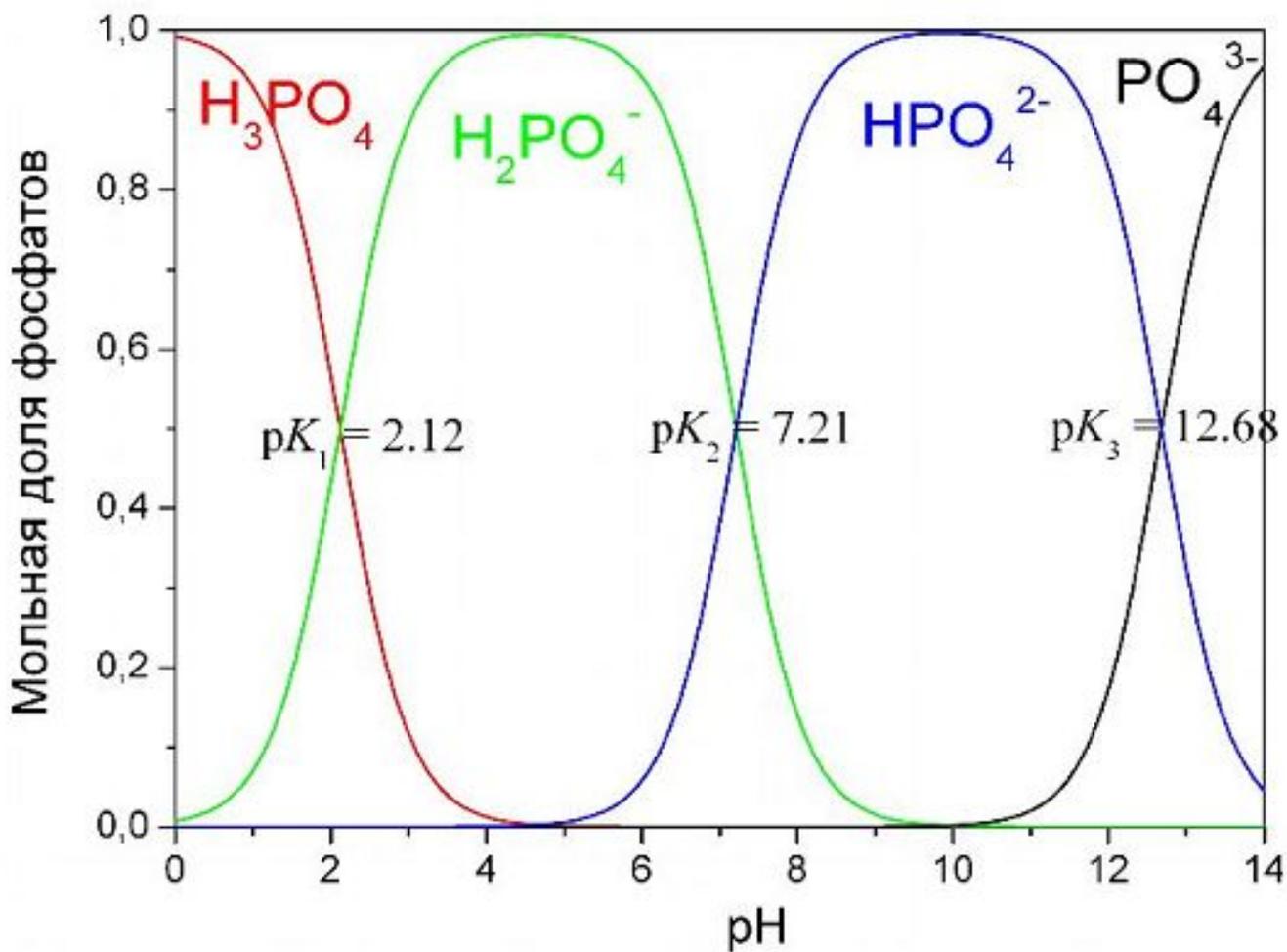
Многоосновные кислоты при диссоциации в водных растворах могут отдавать более одного протона:

Рассмотрим **три последовательные ступени** диссоциации фосфорной кислоты:



Правило Полинга: каждое последующее значение pK_a возрастает на 5 единиц

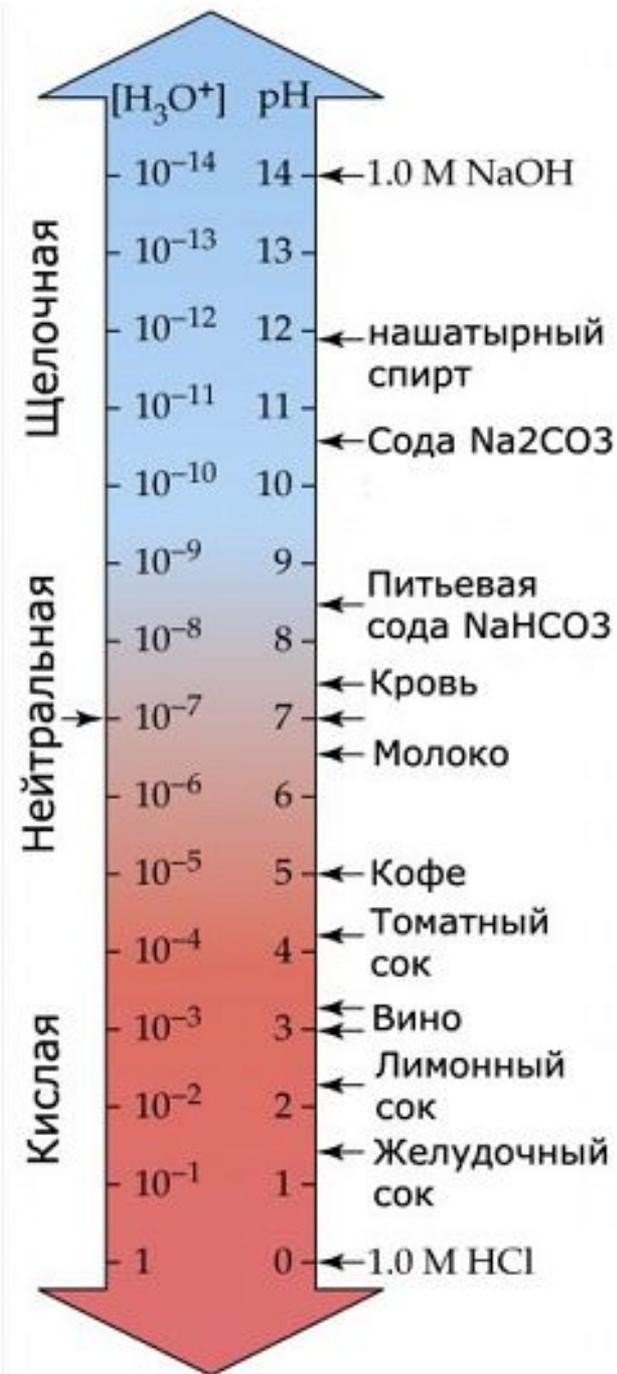
Относительное содержание различных кислотных форм зависит от pH раствора



КИСЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ

Значения pH растворов кислот, солей и оснований с концентрацией 0,1 моль/л.

Класс соединений		Вещество	pH раствора
Кислота	сильная	HCl	1,0
	слабая	CH ₃ COOH	2,9
		H ₂ S	4,1
Соль		AlCl ₃	3,0
		KNO ₃	7,0
		Na ₂ CO ₃	11,6
		Na ₃ PO ₄	12,5
Основание	слабое	NH ₃ ·H ₂ O	11,1
	сильное	NaOH	13,0



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА

1. Сравнительно «грубое» (+0.5 ед. pH), но быстрое – с помощью индикаторов и индикаторной бумаги

Кисотно-основные индикаторы

ЛАКМУС



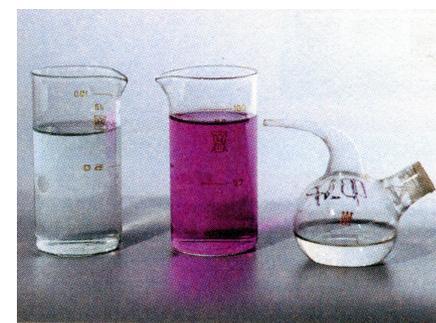
[H⁺] H₂O [OH⁻]

МЕТИЛОРАНЖ



[H⁺] H₂O [OH⁻]

ФЕНОЛФТАЛЕИН

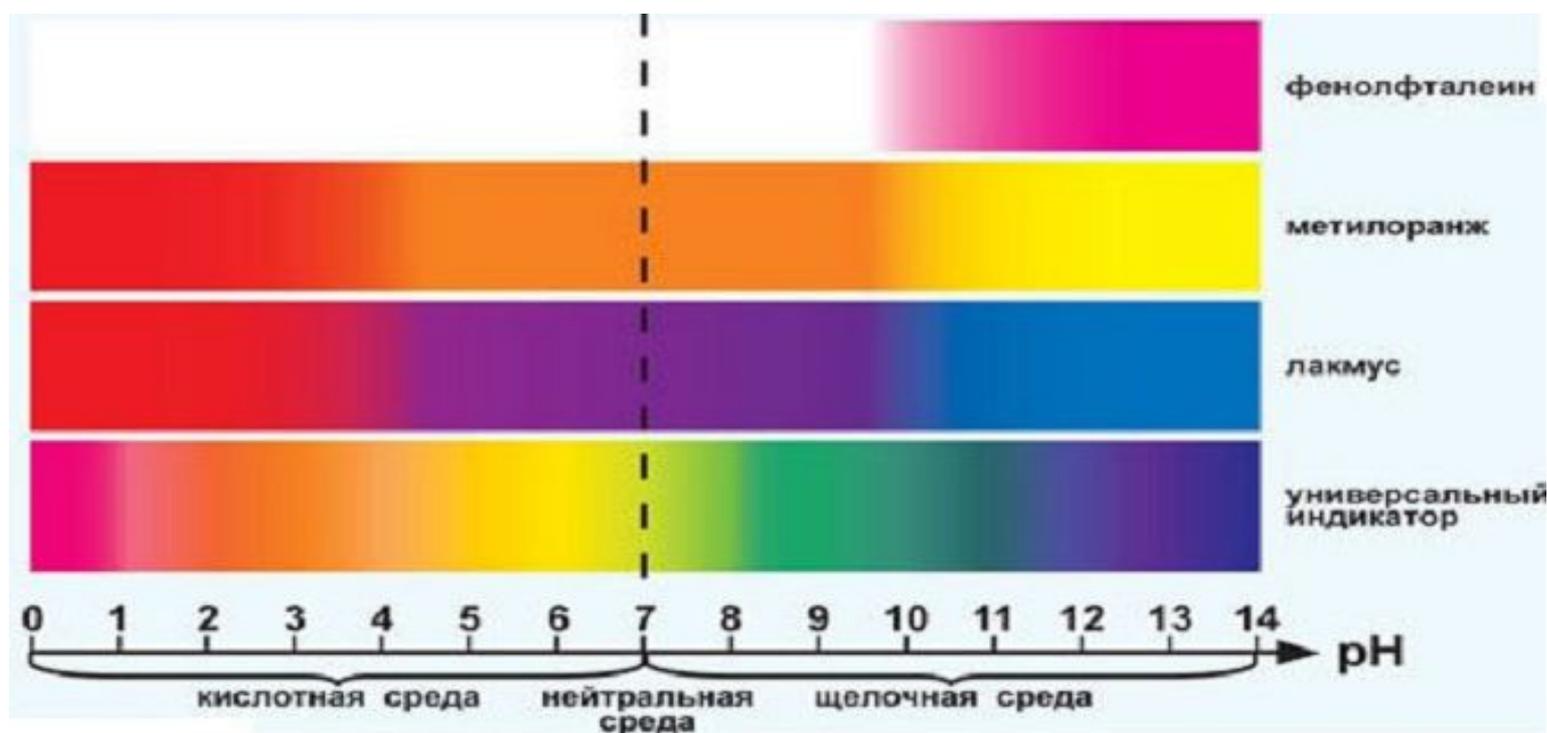


[H⁺] [OH⁻]
H₂O

Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска в кислой среде	Окраска в щелочной среде
Метиловый оранжевый	3.1 – 4.4	красная	желтая
Лакмус	5 - 8	красная	синяя
Фенолфталеин	8.3 – 10.0	бесцветная	малиновая

Измерение pH: индикаторная бумага



2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА

Стеклянный электрод для определения pH изобрел Ф. Габер (1909 г.)



Стеклянный
электрод



Mettler Toledo

Точное значение pH (± 0.01 ед.)

Определение ЭДС

гальванического элемента,

с электродом, потенциал которого

зависит от концентрации

(активности) ионов H^+

Теории кислот и оснований

1. Аррениус Теория электролитической диссоциации Швеция, 1887 г. (растворитель – вода)

КИСЛОТА

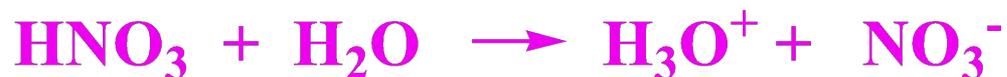
H⁺-содержащее
соединение

электролит



диссоциирует

с образованием ионов H⁺:



ОСНОВАНИЕ

OH⁻-содержащее
соединение

электролит



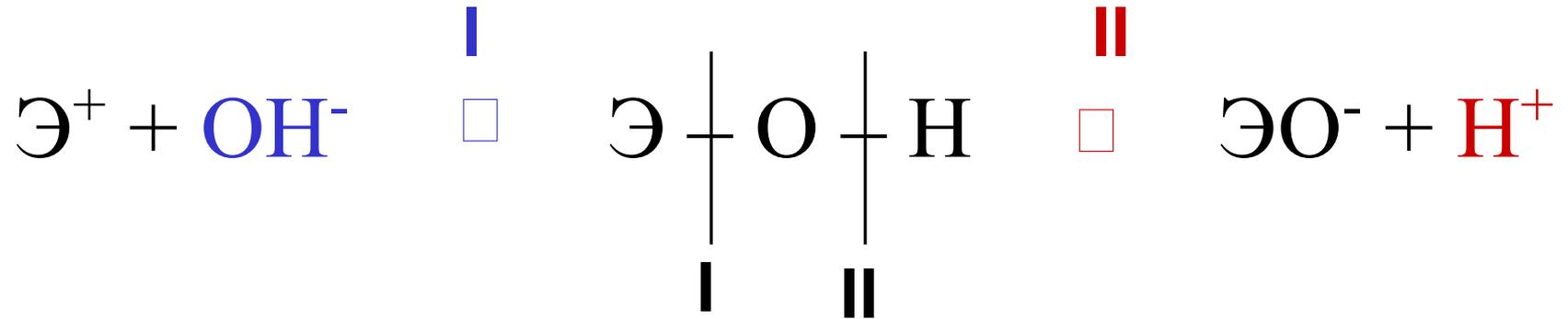
диссоциирует

с образованием ионов OH⁻:



Амфолит (амфотерный гидроксид) - электролит,
диссоциирующий в воде с образованием как ионов H⁺, так и ионов OH⁻.

Кислотно-основная ионизация



I тип – ионы с невысоким ионным потенциалом (Z/r), где связь Э-О сравнительно малопрочна (ЩМ, ЩЗМ, переходные металлы в низких Ст. окисл.)

II тип – ионы с высоким ионным потенциалом (Z/r), где связь Э-О очень прочна (неметаллы, переходные металлы в высоких Ст. окисл.)



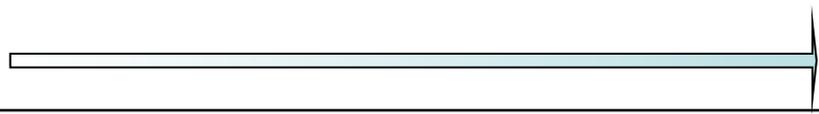
- идеальный амфолит

Основные закономерности изменения кислотно-основных свойств гидроксидов в растворе в зависимости от положения элемента в ПС

В периоде:

Элемент.....	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Степень окисления.....	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Ионный радиус, пм.....	98	78	57	39	34	29	26

поляризующее действие ионов усиливается



NaOH – гидроксид с резко выраженными основными свойствами

HClO₄ – гидроксид с резко выраженными кислотными свойствами

Mg(OH)₂, **Al(OH)₃**, **Si(OH)₄**, **H₃PO₄**, **H₂SO₄**
– переход от основных к кислотным свойствам

В зависимости от степени окисления иона:

Mn(OH)₂, **Mn(OH)₃**, **Mn(OH)₄**, **H₂MnO₄**, **HMnO₄**
– переход от **основных** через **амфолитные** к **кислотным** свойствам

Низшие степени окисления – основные свойства гидроксида (и оксида)

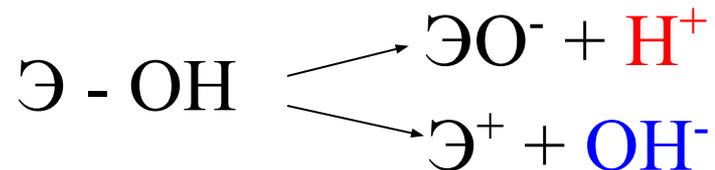
Высшие степени окисления – кислотные свойства гидроксида (и оксида)



Деление на группы некоторых неорганических кислородсодержащих кислот по величине pK

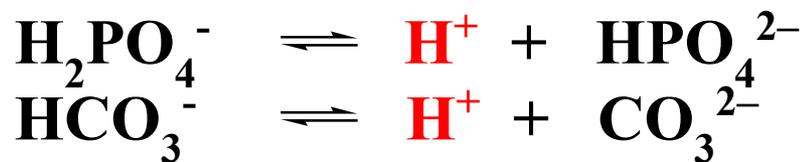
I группа $\text{X}(\text{ОН})_m$		II группа $\text{ХО}(\text{ОН})_m$		III группа $\text{ХО}_2(\text{ОН})_m$		IV группа $\text{ХО}_3(\text{ОН})_m$	
кислота	pK	кислота	pK	кислота	pK	кислота	pK
$\text{Te}(\text{ОН})_6$	(8,8)	$\text{PO}(\text{ОН})_3$	2,1	$\text{SO}_2(\text{ОН})_2$	(-3)	$\text{ClO}_3(\text{ОН})$	(-10)
$\text{Ge}(\text{ОН})_4$	8,6	$\text{HPO}(\text{ОН})_2$	1,8	$\text{SeO}_2(\text{ОН})_2$	(-3)		
$\text{As}(\text{ОН})_3$	9,2	$\text{H}_2\text{PO}(\text{ОН})$	2,0	$\text{IO}_2(\text{ОН})$	0,8		
$\text{Cl}(\text{ОН})$	7,2	$\text{AsO}(\text{ОН})_3$	2,3	$\text{ClO}_2(\text{ОН})$	-1		
$\text{Br}(\text{ОН})$	8,7	$\text{SO}(\text{ОН})_2$	1,9	$\text{NO}_2(\text{ОН})$	-1,4		
$\text{I}(\text{ОН})$	11,0	$\text{SeO}(\text{ОН})_2$	2,6				
		$\text{TeO}(\text{ОН})_2$	2,7				
		$\text{ClO}(\text{ОН})$	2,0				
		$\text{IO}(\text{ОН})_5$	1,6				

Амфолитом (амфотерным гидроксидом) называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием как ионов H^+ , так и ионов OH^- .



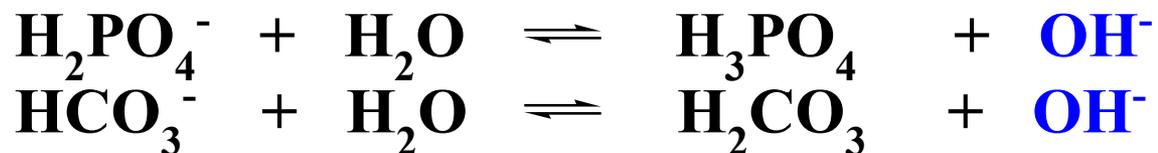
Двойственно поведение в воде и гидроанионов слабых кислот:

1) Неполная диссоциация в воде по типу кислоты с образованием H^+ :



как
кислота

2) Взаимодействие с водой с образованием OH^- :



как основание

подробнее –
в теме
«Гидролиз»

Бренстед и **Лоури**,
(Дания) **1923 г.** (Англия)

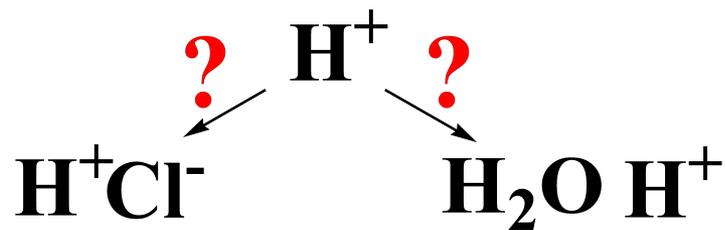
Протолитическая теория КИСЛОТ и ОСНОВАНИЙ

Диаметр протона H^+ мал (10^{-15} м), а электрическое поле **велико**,
 \Rightarrow свободные H^+ не могут существовать в растворе (!)

«Время жизни» протона H^+ в воде: 1-4 пс (1 пс = 10^{-12} с)

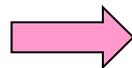
(!) Протоны H^+ притягивают любые молекулы и ионы
с неподеленными электронными парами:

ПРИНЦИП (!): борьба за протон между двумя «основаниями» !!!



КИСЛОТА

вещество, стремящееся **отдать H^+**



донор протонов
(NH_4^+ , HCl , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$)

ОСНОВАНИЕ

вещество, стремящееся **присоединить H^+**



акцептор протонов
(NH_3 , OH^- , PO_4^{3-})

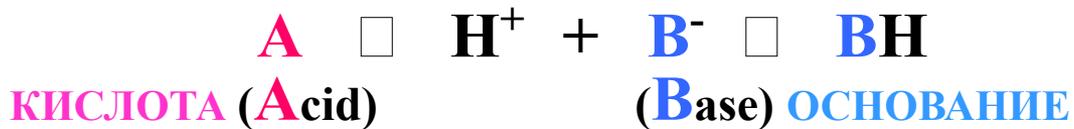
Кислотами и основаниями

могут быть как нейтральные частицы, так и ионы

Протолитическое равновесие: $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$

кислота₁ + основание₂ \rightleftharpoons основание₁ + кислота₂

Каждой **кислоте** соответствует **основание**: эти пары называются **сопряженными парами кислот и оснований**:



сопряженные пары



Сопряженные кислоты и основания

ПРИМЕРЫ

сопряженных пар:

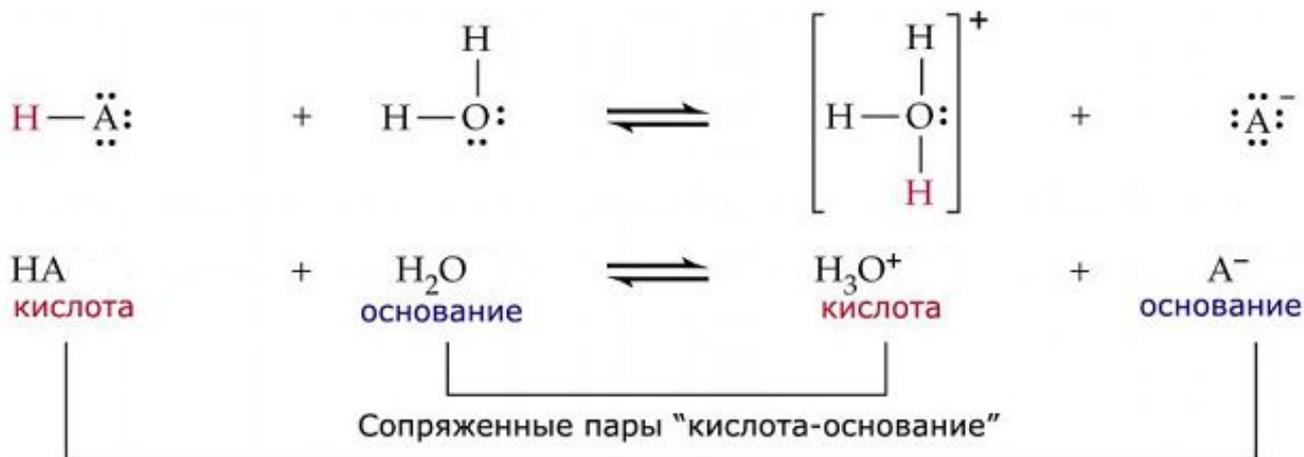
КИСЛОТА



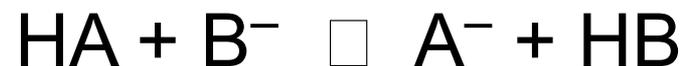
ОСНОВАНИЕ



Кислота отдает H^+ , основание принимает H^+



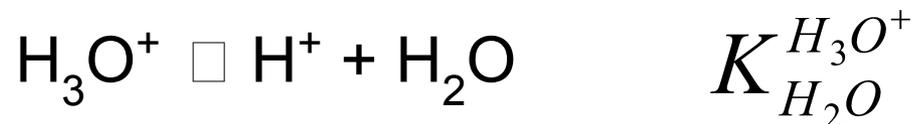
Протолитическое равновесие



Константа протолиза

$$K_n = \frac{[A^-][HB]}{[HA][B^-]}$$

Для реакции

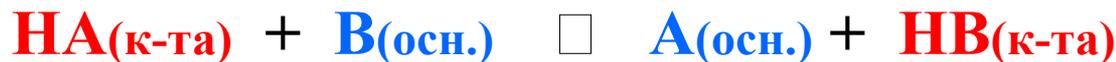


$$K_n = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-][H_2O]} = \frac{K_{SO_4^{2-}}^{HSO_4^-}}{K_{H_2O}^{H_3O^+}}$$

(!)

Экспериментально
установлено:

чем **сильнее кислота**,
тем **слабее** сопряженное ей **основание**
и наоборот.



$$K_a K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

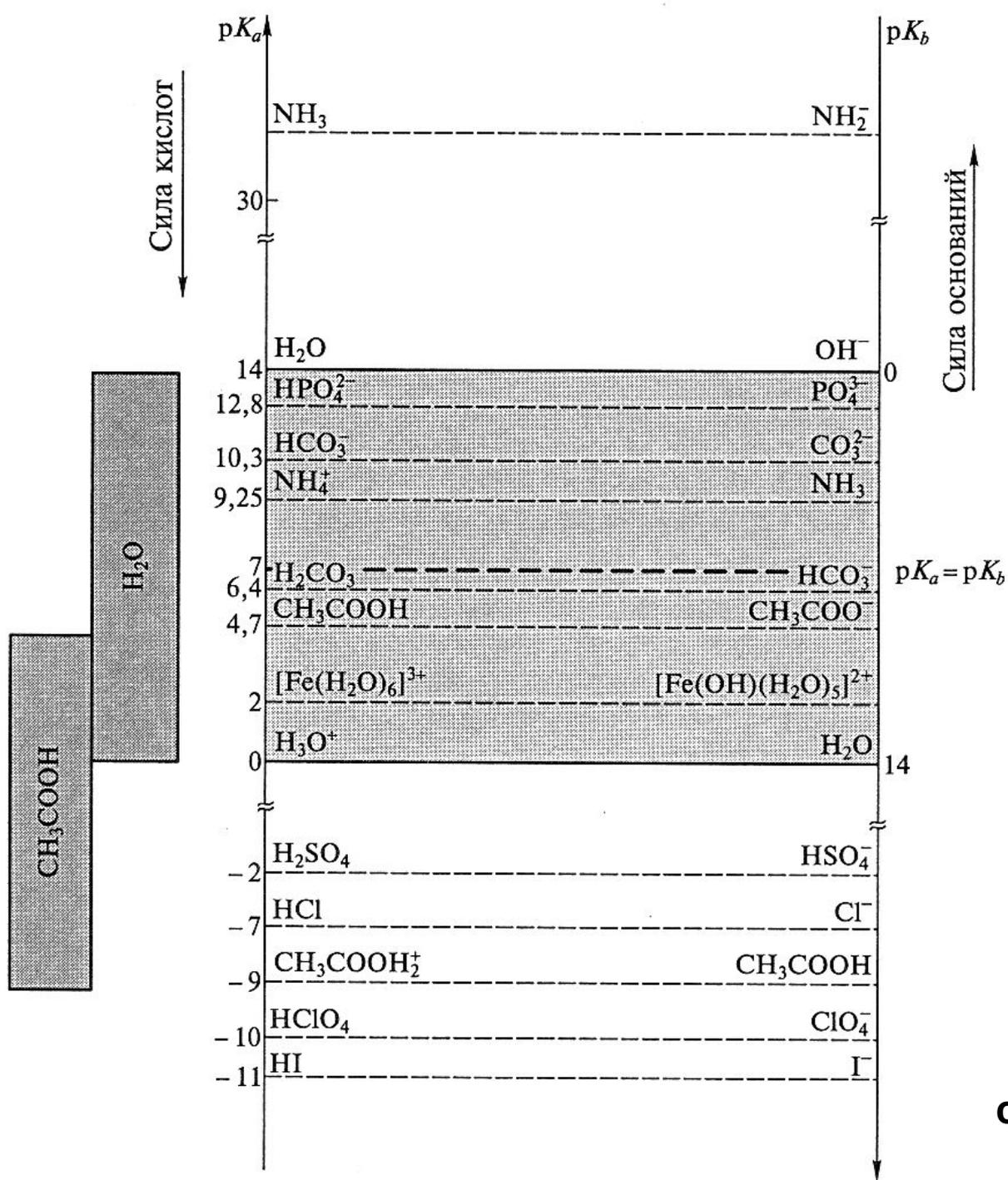
Кислота	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ O ⁺	H ₂ SO ₃	HSO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	HF	NH ₄ ⁺	H ₂ O
Основание	Cl ⁻	HSO ₄ ⁻	H ₂ O	HSO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	F ⁻	NH ₃	OH ⁻
pK_a	-7	-2	0	1.8	1.9	2.1	3.5	9.25	14
pK_b	21	16	14	12.2	12.1	11.9	10.5	4.75	0

Сопряженные кислоты и основания

Кислота HA		Основание A ⁻	
HClO ₄	} Сильные кислоты, полностью диссоциируют в водном растворе	ClO ₄ ⁻	} Очень слабые основания, практически не протонируются в водном растворе
HCl		Cl ⁻	
H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻	
HNO ₃		NO ₃ ⁻	
H ₃ O ⁺	} Слабые кислоты, диссоциируют обратимо, в растворе - смесь HA, A ⁻ и H ₃ O ⁺	H ₂ O	} Слабые основания, обратимо протонируются в водном растворе
HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻	
H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻	
HNO ₂		NO ₂ ⁻	
HF		F ⁻	
CH ₃ CO ₂ H		CH ₃ CO ₂ ⁻	
H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻	
H ₂ S		HS ⁻	
NH ₄ ⁺		NH ₃	
HCN		CN ⁻	
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		
H ₂ O	} Очень слабые кислоты, практически не диссоциируют	OH ⁻	} Сильные основания, протонированы на 100%
NH ₃		NH ₂ ⁻	
OH ⁻		O ²⁻	
H ₂		H ⁻	

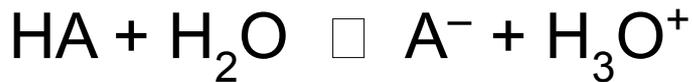
Сила кислот

Сила оснований



**Шкала относительной
силы кислот и оснований**

Все кислоты с $pK_a < 0$ (более сильные, чем H_3O^+)
в водном р-ре будут **сильными** кислотами



Кто сильнее – HBr или HI ?

То же для оснований с $pK_b < 0$.



По отношению к кислотам, более сильным чем H_3O^+ , и
основаниям, более сильным, чем OH^- , вода оказывает

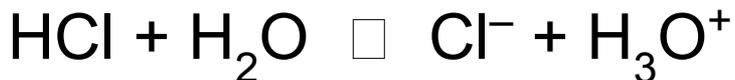
нивелирующее действие

(свойства этих растворов определяются поведением H_3O^+ и OH^-)

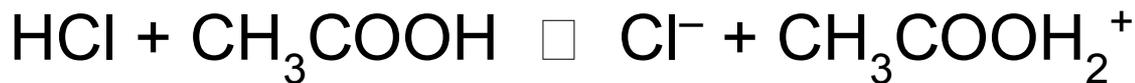
По отношению ко всем кислотам и основаниям с $0 < pK < 14$
вода проявляет свойство **дифференцирующего** растворителя

Из диаграммы можно определить дифференцирующую способность растворителя

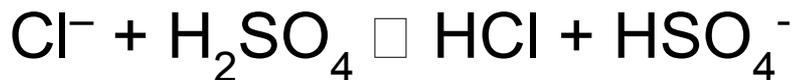
По отношению к HCl:



в воде - сильная кислота



в 100% CH_3COOH -
слабая кислота



в 100% H_2SO_4 - очень слабая кислота

Реакции автопротолиза (автоионизации):



Неводные растворители

	pK_s
$2\text{NH}_3(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	33
$2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$	4
$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	13

$$pK_s(\text{CH}_3\text{COOH}) < pK_s(\text{H}_2\text{O})$$



КИСЛОТА ОСНОВАНИЕ

$$pK_s(\text{CH}_3\text{COOH}) > pK_s(\text{H}_2\text{SO}_4)$$



ОСНОВАНИЕ КИСЛОТА

(+)! Протолитическая теория

Позволяет описывать процессы **диссоциации** в различных растворителях:
в водной среде **уксусная кислота** является **кислотой**
в среде серной кислоты **уксусная кислота** – **основание**

– Относительная СИЛА КИСЛОТЫ и ОСНОВАНИЯ по этой теории для реакции:



характеризуется термодинамической константой равновесия :

$$K_n = \frac{[A_2][B_2]}{[A_1][B_1]} = \frac{K_{HA_1}}{K_{HA_2}}$$

- константа протолиза показывает **относительную кислотность** кислоты **HA₁** по отношению к кислоте **HA₂**

Значения констант кислотности в теории Б.-Л. и Аррениуса совпадают

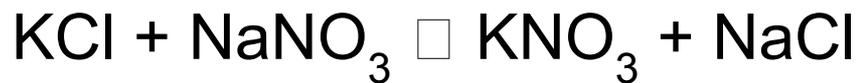
Гидролиз солей рассматривается как частный случай кислотно-основного взаимодействия (далее – в теме «гидролиз»).

(-)! Недостатки

- не описывает кислоты и основания, не содержащие протоны (далее – в теме «теория Льюиса»)
- не описывает апротонные растворители

Обменные реакции между ионами

Смешаем растворы солей KCl и NaNO₃. Как записать результат?

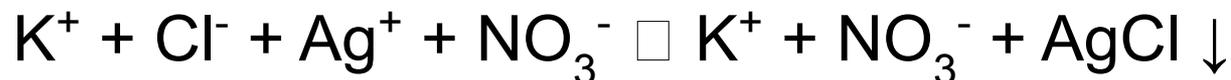


Такое написание реакции в растворе неприменимо!

Все компоненты диссоциированы:



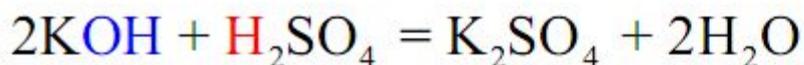
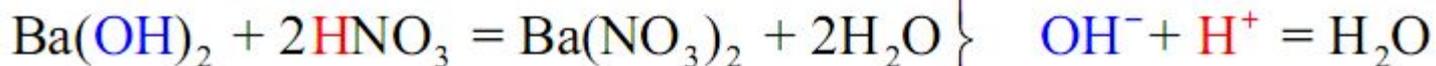
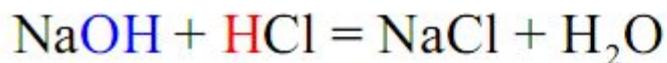
Если вместо NaNO₃ взять AgNO₃, то результат будет иной:



или в форме сокращенного ионного уравнения:



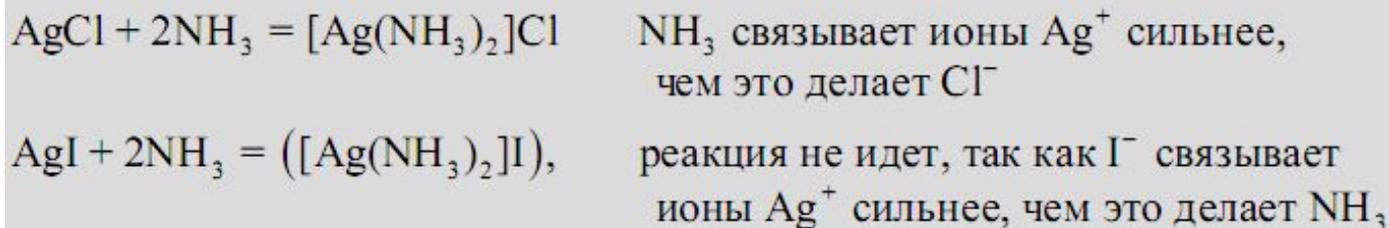
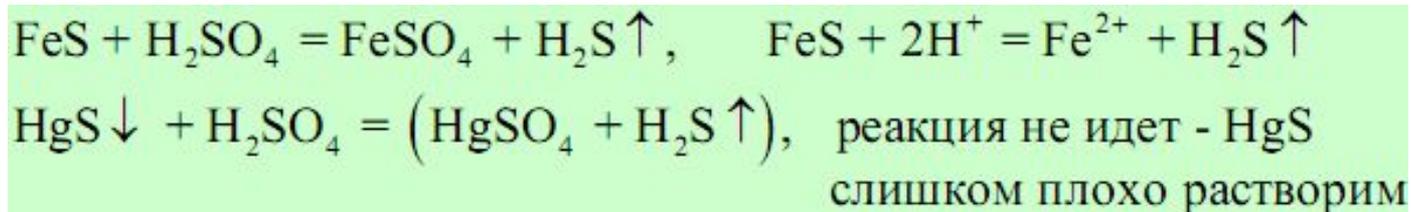
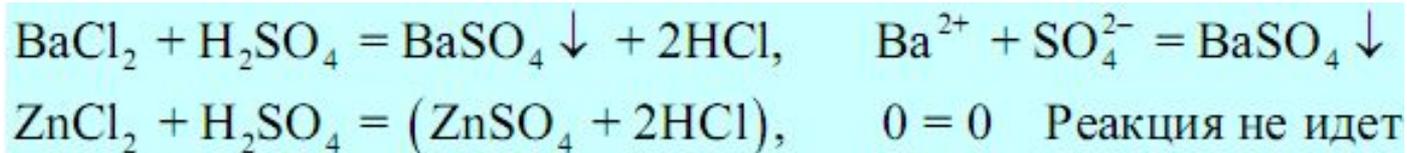
Ионное уравнение реакции нейтрализации



УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ:

В соответствии с принципом Ле-Шателье, сдвиг равновесия ионных реакций возможен при удалении одного из продуктов из сферы реакции

Общее условие: ионные равновесия смещены в сторону связывания ионов (осадок, газ, слабый эл-т, комплекс)



Буферные растворы

(англ. *buffer*, от *buff* — смягчать удар) — растворы с определённой устойчивой концентрацией **водородных ионов**.

Внесение в **буферный раствор** небольших количеств **ионов H^+** (водн.) или **OH^-** (водн.) не изменяет значения рН.

(!) Прибавлять кислоту или щелочь, существенно не меняя рН буферного раствора можно лишь до определенных пределов.

Буферная емкость раствора — способность буферного раствора противодействовать смещению рН среды при добавлении **сильных кислот или сильных оснований**.

Буферная емкость

- ***B*** (ммоль/л)

- количество кислоты или щелочи (ммоль эквивалентов), добавление которого к 1 л буферного раствора смещает рН на единицу.

(!) Буферные растворы широко используют в химических и биохимических исследованиях для поддержания постоянной кислотности среды

Внутриклеточные и межклеточные жидкости всех живых организмов характеризуются постоянным значением pH, которое поддерживается с помощью различных буферных систем (!)

Буферные системы крови (pH 7.40 ± 0.05)

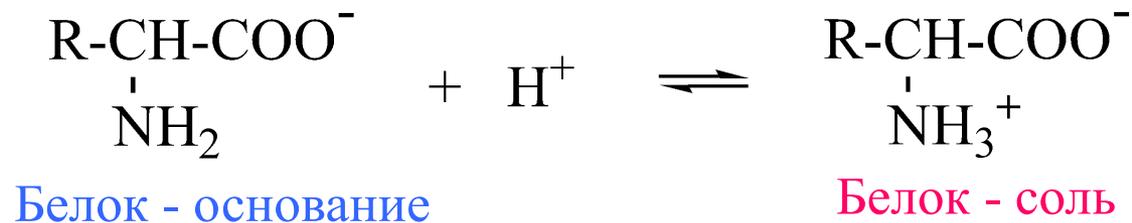
1) **Гидрокарбонатная** буферная система: $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$

$$B_{\text{к}} = 40 \text{ ммоль/л}, B_{\text{щ}} = 1-2 \text{ ммоль/л}$$

2) **Фосфатная** буферная система: $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$

$$B_{\text{к}} = 1-2 \text{ ммоль/л}, B_{\text{щ}} = 0.5 \text{ ммоль/л}$$

3) **Белковая** буферная система: альбумины $B_{\text{к}} = 10 \text{ ммоль/л}$, глобулины $B_{\text{к}} = 3 \text{ ммоль/л}$



смесь
СЛАБОЙ кислоты и её соли
 CH_3COOH и CH_3COONa

смесь
СЛАБОГО основания
и его соли
 NH_4OH и NH_4Cl

↑ ↑

Типы буферных растворов

↓ ↓

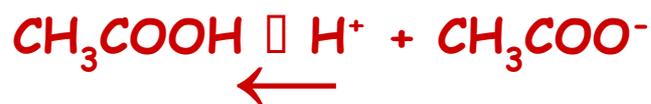
смесь
КИСЛЫХ солей
МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ
 KH_2PO_4 и K_2HPO_4

ионы и молекулы
АМФОЛИТОВ
аминокислотные и белковые
системы

(?) Почему величина pH буферного раствора мало изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щёлочи?

Механизм действия буферных растворов:

Буферная система: CH_3COOH и CH_3COONa



кислота диссоциирует
как слабый электролит
($\alpha < 3\%$)

*в присутствии соли
диссоциация кислоты
еще более подавлена (!)*

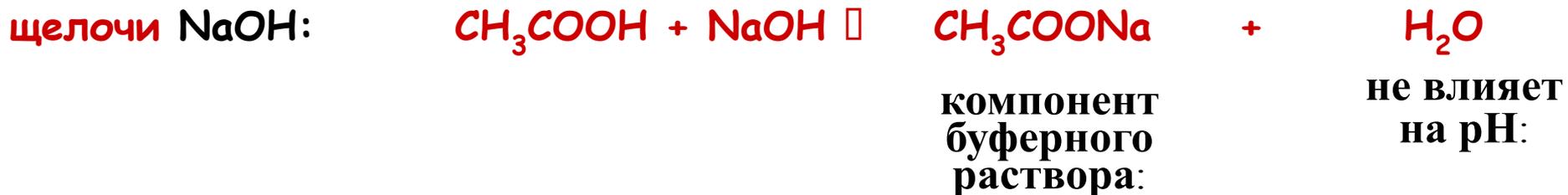


соль - сильный электролит,
диссоциирует полностью

Добавление



Добавление



Диапазон проявления *буферных свойств*:

$$pK_{\text{слаб.электр.}} \pm 1$$

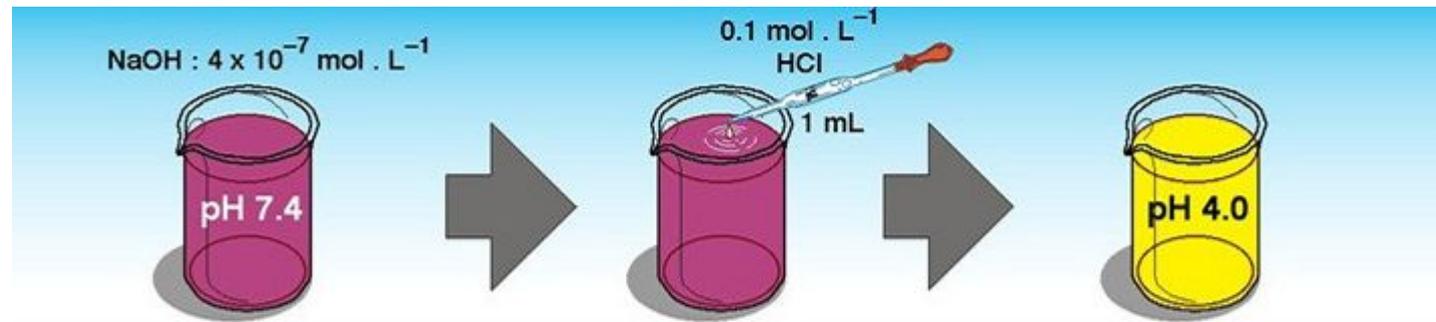
Для буферной системы:

НСООН ($pK = 3.74$) **и НСООNa** $pH = 2.74 \dots 4.74$

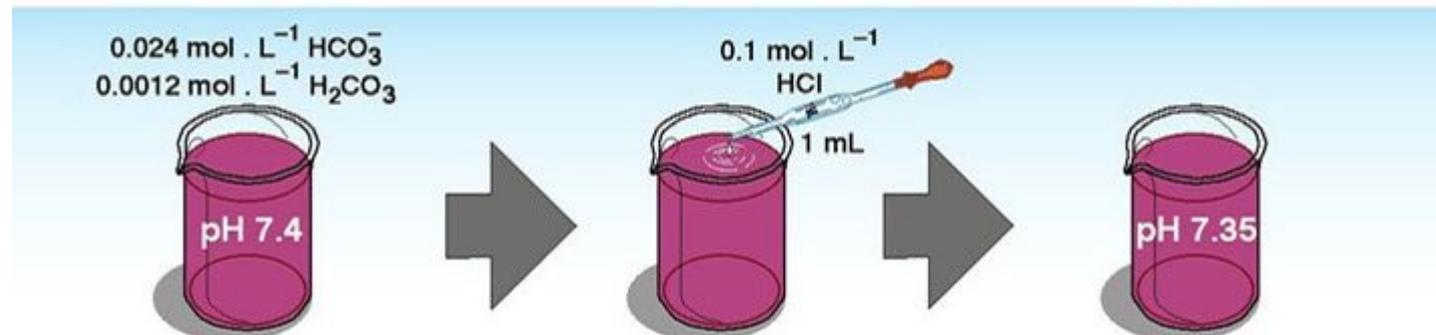
Система	Область буферного действия
CH_3COOH/CH_3COONa	$pH: 3,8 \div 5,8$
$H_2CO_3/NaHCO_3$	$pH: 5,4 \div 7,4$
$NaHCO_3/Na_2CO_3$	$pH: 9,3 \div 11,3$
NaH_2PO_4/Na_2HPO_4	$pH: 6,2 \div 8,2$

Действие бикарбонатного буфера

Раствор
 NaOH
(pH 7.4)



Буферная
система
 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
(pH 7.4)



Значение **pH** буферного раствора рассчитывается *по формуле*:

Для кислотного буфера:

учитывая, что:

$$[HA] \approx C_{\text{кислоты}}$$

$$[A^-] \approx C_{\text{соли}}$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

Для основного буфера:

учитывая, что:

$$[BOH] \approx C_{\text{основания}}$$

$$[B^+] \approx C_{\text{соли}}$$

$$pH = pK_w - pK_b + \lg \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

$$pH = pK_w - pK_b + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}$$

где

pK - это логарифм константы диссоциации слабого электролита

Произведение растворимости (ПР)

Мы записывали реакцию образования «нерастворимого» осадка $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$

Что произойдет, если мы возьмем это вещество, и поместим его в воду?



Незначительное количество растворилось и перешло в воду в виде ионов, т.е. его нельзя называть «нерастворимым», оно – малорастворимое (или труднорастворимое)

Запишем константу равновесия для этого процесса: $K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

При данной T это произведение концентраций ионов является постоянным, и его называют **произведением растворимости (ПР)**

Величины ПР табулированы в справочниках («Справочник химика», т. 2), их можно также рассчитать из уравнения

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K$$

если известны соответствующие термодинамические параметры для компонентов

Чем меньше величина ПР, тем менее растворимо вещество.

Зная величину **ПР**, можно вычислить концентрации ионов и соли в насыщенном растворе, т.е. определить ее **растворимость, S**

Пример:



Учитывая, что $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-]$, $\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1.16$

откуда $S_{\text{AgSCN}} = [\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{\frac{1.16 \cdot 10^{-12}}{1}} = 1.08 \cdot 10^{-6}$ моль/л

И наоборот, если известна **растворимость** вещества, можно рассчитать его **ПР**

Например, $S_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

откуда $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.5 \cdot 10^{-2})^2 = 2.25 \cdot 10^{-4}$

Это значение отличается от табличного ($1.3 \cdot 10^{-4}$), поскольку не учтены межйонные взаимодействия, т.е. вместо **концентраций** надо было подставлять **активности** ионов

Если электролит содержит в составе два или более одинаковых ионов, их концентрации возводятся в соответствующую степень

Например:



Влияние добавок веществ на растворимость

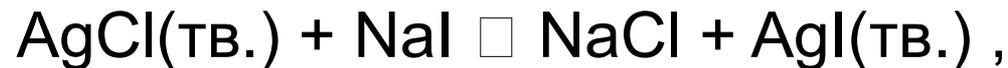
Одноименный ион:

Добавим NaCl в систему



равновесие сместится в сторону образования AgCl(тв.)

Переход одного осадка в другой:



$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} > \text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

следовательно равновесие обратимого процесса смещено в сторону образования AgI

Для реакции образования произвольного осадка:



условием его выпадения является неравенство:

$$[K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y > ПР(K_x A_y)$$

или $ИП(K_x A_y) > ПР(K_x A_y)$

Данное условие достигают введением одноименного иона в систему насыщенный раствор - осадок.

Подобный раствор является *пересыщенным* относительно данного электролита, поэтому из него будет выпадать осадок.

Условием растворения осадка является выполнение:

$$[K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y < \text{ПР}(K_x A_y) \quad \text{или} \quad \text{ИП} < \text{ПР}$$

Это условие достигают, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор. Раствор в данном случае - *ненасыщенный*. При введении в него кристаллов малорастворимого электролита они будут растворяться.

Равновесные молярные концентрации ионов K^{y+} и A^{x-} пропорциональны растворимости S (моль/л) вещества $K_x A_y$:

$$[K^{y+}] = x \cdot S \quad \text{и} \quad [A^{x-}] = y \cdot S$$

Отсюда
$$\text{ПР} = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$$

и
$$S = \frac{1}{x} [K^{y+}] = \frac{1}{y} [A^{x-}] = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}}{x^x \cdot y^y}}$$

Гидролиз солей

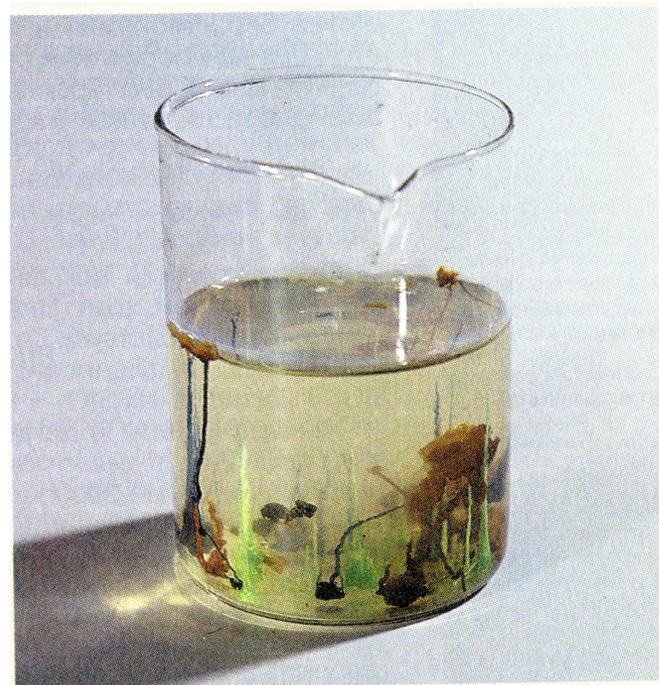
Гидролиз

(от др.-греч. «гидро» – вода и «лизис» – разложение) в неорганической химии – вид химических реакций сольволиза, взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию молекул *слабого* электролита.

В более широком смысле гидролизу подвергаются не только соли, но и многие другие соединения, как неорганические (PCl_5 , CaC_2 и др.), так и органические - углеводы, белки, сложные эфиры, жиры и др.

Итак, в системе «соль-вода», кроме процессов растворения и электролитической диссоциации возможен также гидролиз – это обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, как правило, сопровождаемое изменением pH раствора.

ОПЫТ. «Неорганический сад»



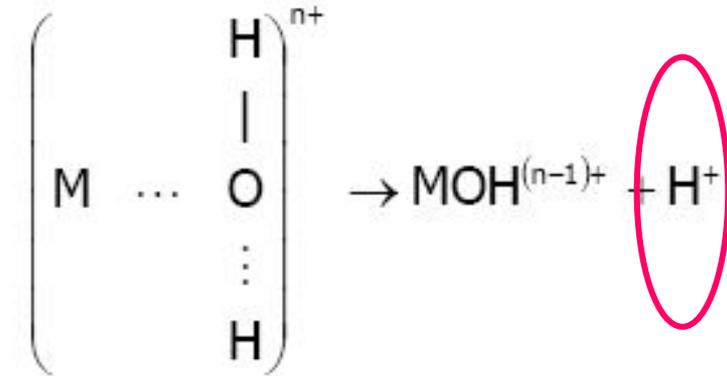
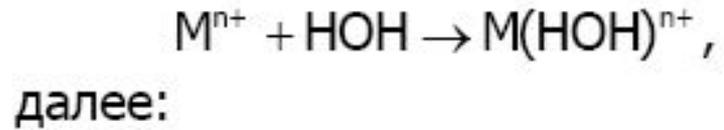
Кристаллы солей, попадая в раствор силиката (Na или K), образуют соответствующие силикаты металлов, подвергающиеся гидролизу. Набухание продуктов ведет к росту «растений».

Механизм гидролиза в зависимости от среды может быть поляризационным или обменным.

Гидролиз по катиону:

Данный механизм является определяющим, если в растворе отсутствуют **сильные** кислоты или щелочи.

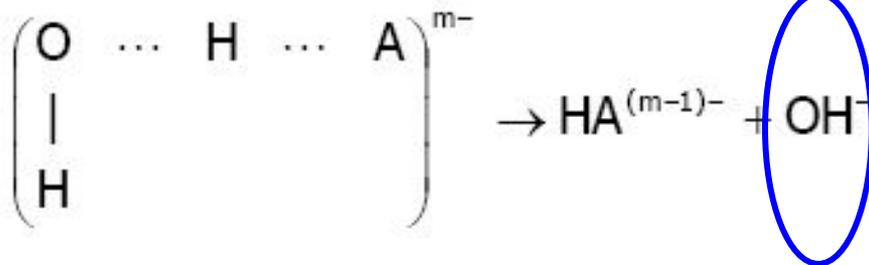
Поляризационный механизм гидролиза, например, соли $M_m A_n$, может осуществляться по следующим схемам:



Гидролиз по аниону:



затем:



При **поляризационном механизме** под действием электростатического поля ионов соли происходит **поляризация** молекул воды, входящих в гидратные оболочки ионов. В результате эти молекулы становятся **более полярными**, чем в свободной воде, поэтому диссоциируют в большей степени.

Равновесие указанных процессов тем более смещено в сторону продуктов гидролиза, чем больше **поляризующее действие** ионов соли (чем выше величина эффективного заряда иона и значит, чем **прочнее** связь между **катионом** (или анионом) соли и **кислородом** (или водородом) воды. То есть чем **слабее** основание и кислота, которым соответствуют ионы соли.

Обменный механизм гидролиза: происходит вытеснение молекул воды гидратной оболочки

- ионами гидроксидов (*при гидролизе по катиону в присутствии щелочи*)

ИЛИ

- ионами водорода (*при гидролизе по аниону в присутствии сильной кислоты*).

Процессы можно представить следующими схемами:



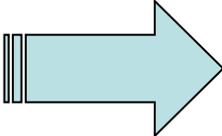
(*м. протекать одновременно с поляризационными*)



КЛАССИФИКАЦИЯ СОЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГИДРОЛИЗУ

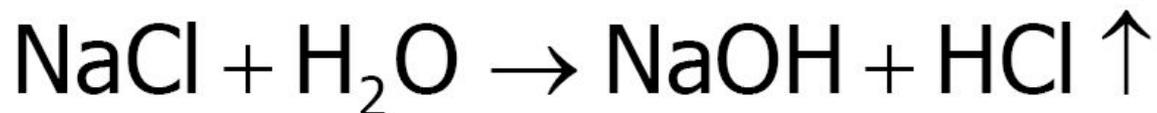
(четыре основных типа солей)

1. Соли, образованные катионом **сильного основания** и анионом **сильной кислоты** (например, NaCl или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Эти ионы сравнительно **слабо** поляризуют молекулы воды  в водных растворах соли заметному гидролизу не подвергаются, $\text{pH} = 7$

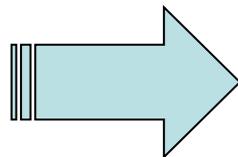
(!) Однако в жестких условиях этот процесс можно осуществить

Если сухую соль NaCl обработать током **перегретого пара** (удаляет из сферы гидролиза его продукт – HCl), практически до конца идет реакция:



2. Соли, образованные катионом **слабого основания** и анионом **сильной кислоты** (как NH_4NO_3 или CuCl_2).

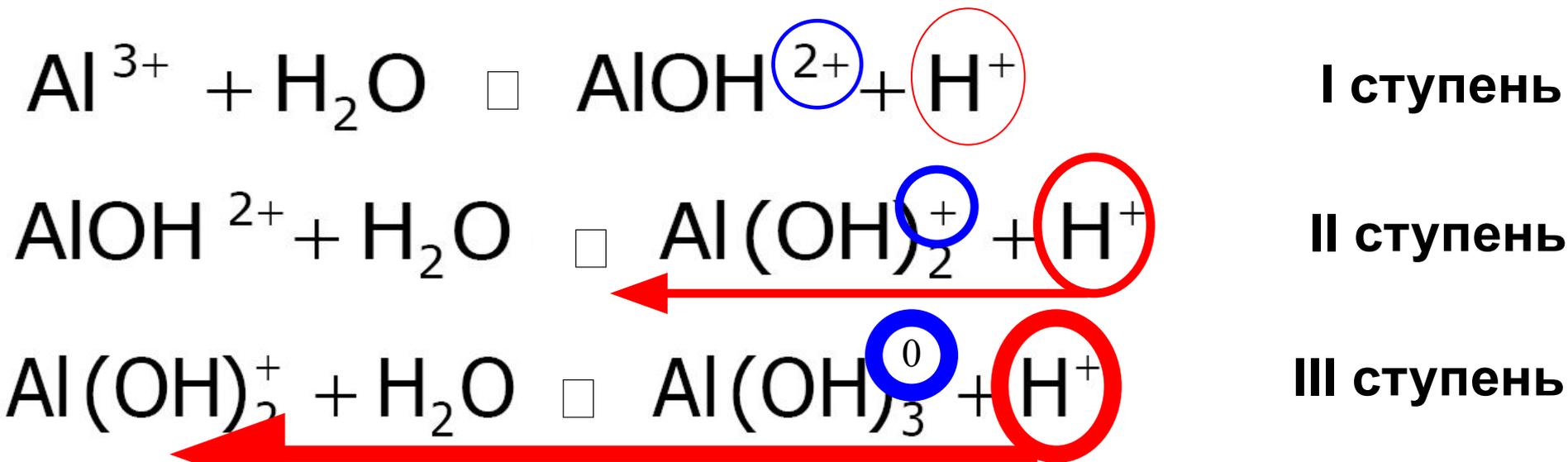
Гидролиз по катиону
(он поляризует молекулы воды)



раствор **подкисляется**
(продукты данного процесса - **сильная кислота** и **слабое основание**)

Если катион **многозаряден**, то продукт - **основная соль** (гидроксокатион)

Ступенчатый характер гидролиза:

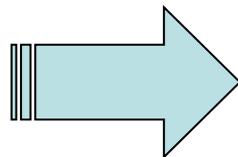


Гидролиз **солей аммония** идет по катиону за счет образования молекул **слабого электролита** – гидрата аммиака:



3. Соли, образованные катионом **сильного основания** и анионом **слабой кислоты** (например, NaCN или Na₂SO₃)

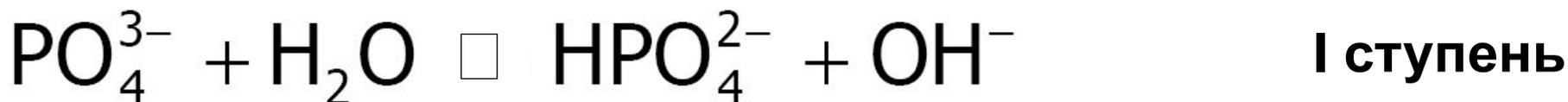
Гидролиз по аниону
(он поляризует молекулы воды)



раствор **подщелачивается**
(продукты данного процесса - **сильное основание** и **слабая кислота**)

Если кислота **многоосновная**, то продукт - **кислая соль (гидроанион)**

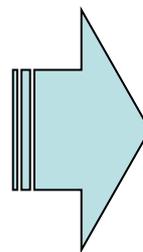
Ступенчатый характер гидролиза:



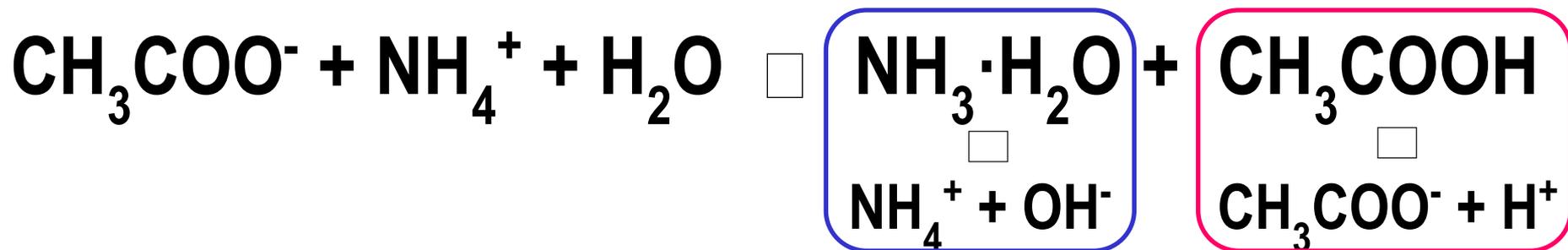
4. Соли, образованные катионом **слабого** основания и анионом **слабой** кислоты
(например: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)

Гидролизуются **одновременно** и по катиону, и по аниону
(оба поляризуют молекулы воды)

Ионы H^+ (обр-ся при гидролизе по катиону) и ионы OH^- (дает гидролиз по аниону) не остаются свободными, а **связываются** (в слабо диссоциирующие продукты данного процесса)



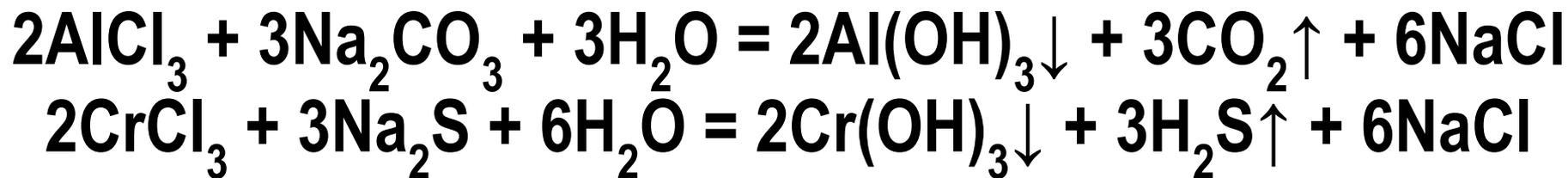
гидролиз идет в значительно большей степени, чем в случае солей 2-го и 3-го типа



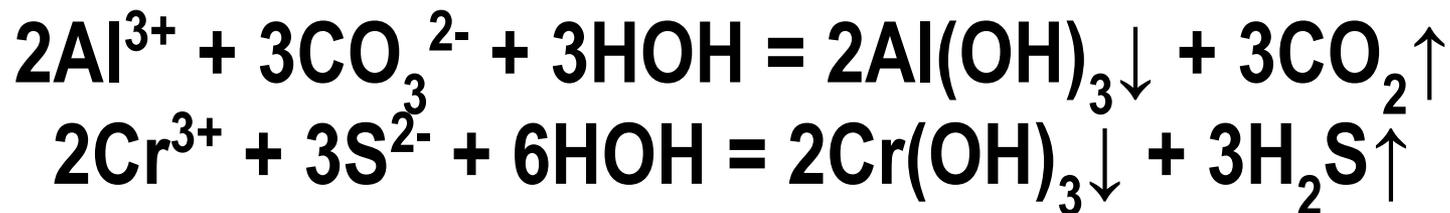
Значение рН среды определяется диссоциацией того **продукта** гидролиза, который является **более** сильным электролитом

5. Если кислота и основание, образующие соль, не только являются слабыми электролитами, но и **малорастворимы** или **неустойчивы** и разлагаются с образованием газообразных продуктов, гидролиз таких солей в ряде случаев протекает **практически необратимо**.

По этой причине нельзя получить в водном растворе сульфиды и карбонаты алюминия, хрома и др. :

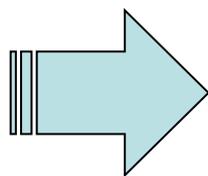


Ионно-молекулярные уравнения гидролиза, соответственно:



СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ГИДРОЛИЗА

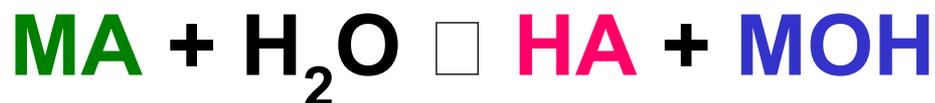
В случаях 2-4 гидролиз идет не до конца



равновесие между **солью**,
и образующими ее
кислотой и **основанием**

Доля гидролизованной соли (β - *степень гидролиза*) зависит от:

- константы этого равновесия (K_h – константа гидролиза)
- температуры
- концентрации соли

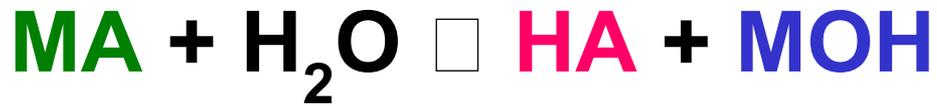


$$K_c = \frac{[\text{HA}][\text{MOH}]}{[\text{MA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_h$$

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{MOH}]}{[\text{MA}]}$$

2. Соли, образованные катионом **слабого основания** и анионом **сильной кислоты**



$$K_h = \frac{[HA][MOH]}{[MA]}$$



$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

$$K_h = \frac{[H^+][M^+][OH^-]}{[M^+]K_b}$$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

3. Соли, образованные катионом **сильного основания** и анионом **слабой кислоты**

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

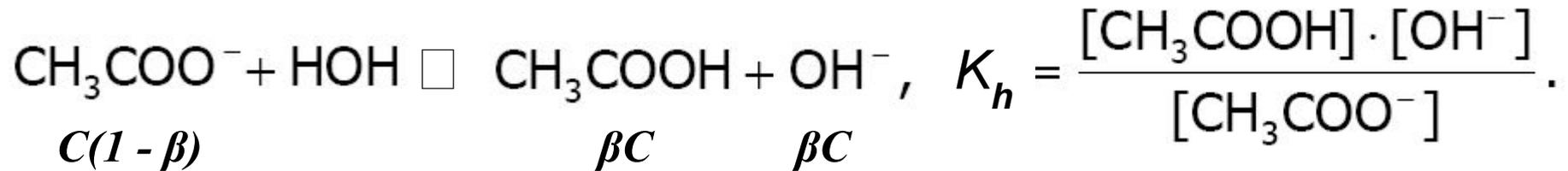
4. Соли, образованные катионом **слабого основания** и анионом **слабой кислоты**

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

Рассмотрим два случая влияние концентрации соли на величину ее β :

а) гидролиз идет только по аниону, как, например, соли CH_3COONa (C):



Концентрация продуктов гидролиза соли в р-ре = βC

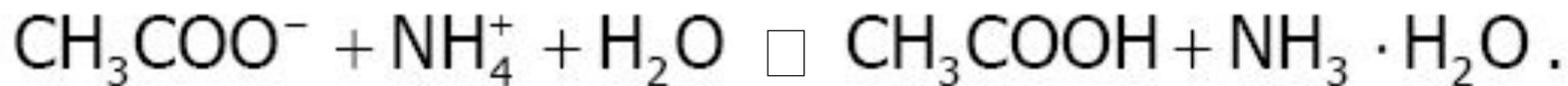
Концентрация ионов негидролизованной соли в р-ре = $C - \beta C = C(1 - \beta)$

$$K_h = \frac{\beta C \cdot \beta C}{C(1 - \beta)} = \frac{\beta^2 C}{(1 - \beta)} \quad \beta < 0.01 \quad \Rightarrow \quad K_h = \beta^2 C \quad \Rightarrow$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

- при разбавлении гидролиз усиливается !

б) гидролиз соли идет и по катиону, и по аниону, как, например, в случае $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



Применяя аналогичные рассуждения, получаем выражение для константы гидролиза

$$K_h = \frac{\beta C \cdot \beta C}{C^2 (1 - \beta)^2} = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2} \implies \frac{\beta}{(1 - \beta)} = \sqrt{K_h}$$

-в этом случае разбавление
не влияет на степень гидролиза !

Влияние температуры на гидролиз



нагрев



Для ослабления гидролиза раствор соли следует хранить **концентрированным** при **пониженной температуре**

Добавление «постороннего» сильного электролита к раствору соли тоже снижает степень ее гидролиза.

- 1) за счет уменьшения **активности воды** (в результате связывания ее в гидратные оболочки ионами добавляемого электролита).
- 2) с ростом I активности ионов снижаются в **большей степени**, чем молекул, и тем в большей степени, чем выше заряд ионов



ГИДРОЛИЗ КИСЛЫХ И ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ

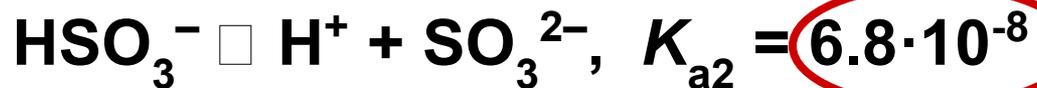
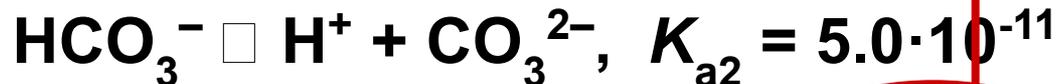
В случае **кислых** и **основных** солей значение pH растворов может определяться не только их **гидролизом**, но и **диссоциацией** этих солей с отщеплением ионов **H⁺** или **OH⁻**

Рассмотрим на примере NaHCO_3 и NaHSO_3 , где в воде идут процессы:

а) первичной диссоциации
нацело (как сильных
электролитов):



б) вторичной
диссоциации:



в) гидролиза:



$$K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.5 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.3 \cdot 10^{-2}} = 7 \cdot 10^{-13}$$

щел.

кисл.

Теории кислот и оснований

Теория Льюиса – Флуда (реакции в расплаве)

КИСЛОТА  **акцептор** оксид-ионов (SiO_2)

ОСНОВАНИЕ  **донор** оксид-ионов (CaO)



Теория СОЛЬВО - СИСТЕМ

Кислота и основание – это соединения, которые образуются при диссоциации растворителя (ионизации):



КИСЛОТА  повышает концентрацию катионов растворителя



(**NOCl** в **N₂O₄**)

ОСНОВАНИЕ  повышает концентрацию анионов растворителя



(**NaNH₂** в **NH₃**)

- (+)! - полезный инструмент при описании реакций, когда можно провести аналогию между поведением вещества в воде и данном растворителе
- (-)! - быть осторожным при постулировании образования ионов из молекул растворителя и растворенных веществ при низких значениях ϵ растворителя

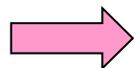
Г.Н. Льюис,
(США) **1923 г.**

Теория Льюиса (для апротонных растворителей)

(кисотно-основные равновесия без переноса протонов)

КИСЛОТА

имеет вакантные
электронные орбитали



акцептор

электронной пары (BF₃, AlCl₃, Ag⁺ и др.)

ОСНОВАНИЕ

имеет неподеленные
электронные пары



донор

электронной пары (NH₃, Cl⁻, F⁻ и др.)

кислота
Льюиса

основание
Льюиса

соединение
с ковалентной связью



+



+



+



+

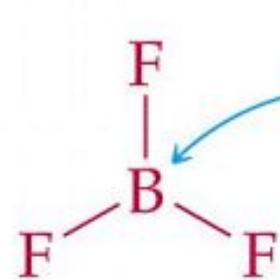
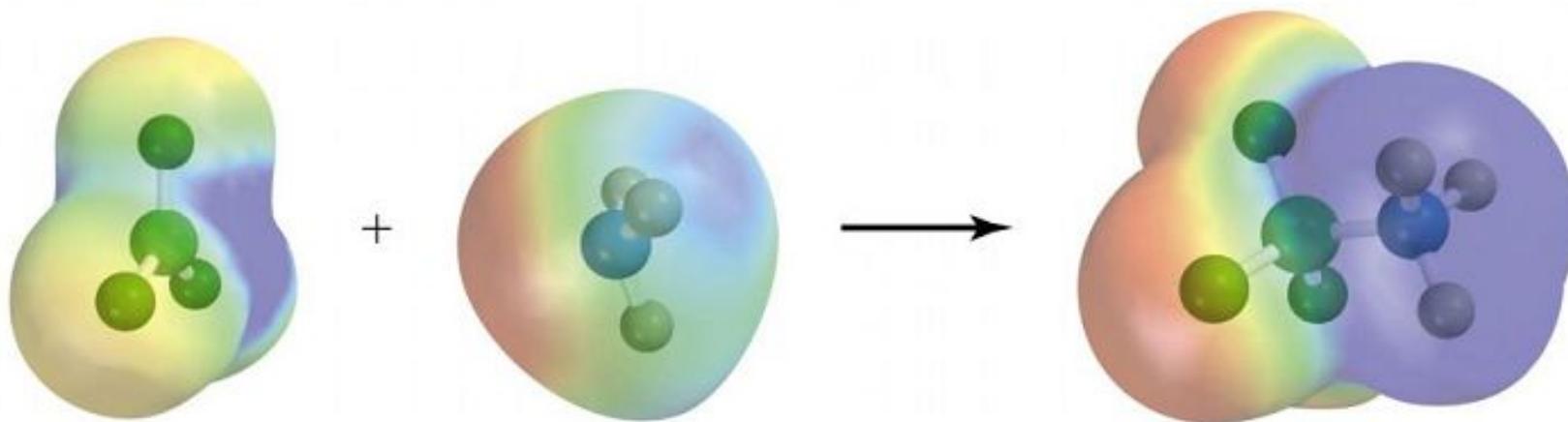


– не позволяет проводить количественной оценки СИЛЫ КИСЛОТЫ и ОСНОВАНИЯ:

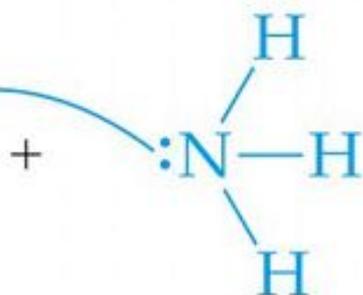
(!) **ОСНОВАНИЯ** в теориях Бренстеда и Льюиса **СОВПАДАЮТ.**

Апротонные соединения, вступающие в равновесные реакции с основаниями, называют кислотоподобными веществами или **ЛЬЮИСОВСКИМИ** кислотами.

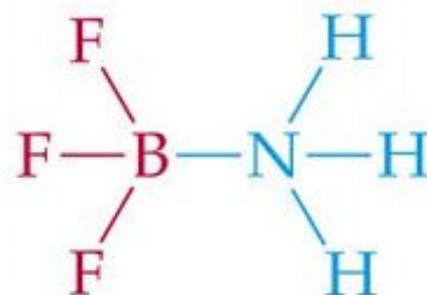
Кислоты и основания Льюиса



Кислота Льюиса



Основание Льюиса

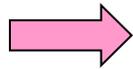


Аддукт

ТЕОРИЯ Усановича М., 1939 г.

КИСЛОТА

донор катиона,
в т.ч. H^+



вещество, способное отдавать катион,
или принимать анион и электрон.



КИСЛОТА нейтрализует основания с образованием соли.

ОСНОВАНИЕ

донор аниона,
в т.ч. электронов



вещество, способное отдавать
анион и электрон,
или принимать катион.



ОСНОВАНИЕ нейтрализует кислоты с образованием соли.

(формулировки 1964 г.)

ТЕОРИЯ УСАНОВИЧА включает в себя:

- все предшествующие определения **КИСЛОТ** и **ОСНОВАНИЙ**;
- **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ** реакции как особый класс кислотно-основных реакций: $\text{Ca} \xrightarrow[\text{электроны}]{\text{отдает}} + \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$;

- характеристику **степени координационного насыщения** центрального атома в соединении:

координационно-ненасыщенный **катион** проявляет **кислотные** свойства;
координационно-ненасыщенный **анион** проявляет **основные** свойства.

- электростатическую модель с оценкой силы кислоты или основания как функции ионного потенциала:

$$\varphi = Z/r,$$

Z и r – заряд и радиус иона.

Основные определения 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 , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$)	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^+)

Теория ЖМКО – *Пирсон*, 1967 г. (Pearson R., Англия)

жестких и **мягких** кислот и оснований

ОСНОВАНИЯ

мягкие

жесткие

ДОНОРНОМУ АТОМУ ПРИСУЩИ:

ДОНОРНОМУ АТОМУ ПРИСУЩИ:

- большая поляризуемость;
- малая электроотрицательность;
- легкость окисления;
- низкие по E вакантные орбитали.

- малая поляризуемость;
- большая электроотрицательность;
- трудность восстановления;
- высокие по E вакантные орбитали.

CO , C_2H_4 , C_6H_6 ,
 H^- , R^- , I^- , CN^- , SCN^- ,
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_3P , R_3As ,
 $(\text{RO})_3\text{P}$, RNC .

H_2O , NH_3 , OH^- ,
 F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ,
 CH_3COO^- , ClO_4^- , NO_3^- ,
 ROH , RNH_2 .

КИСЛОТЫ

мягкие

жесткие

АКЦЕПТОРНЫЙ АТОМ ИМЕЕТ:

- низкий или нулевой положительный заряд;
- большой размер;
- несколько внешних электронов.

Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cs^+ , Tl^+ ,
 Hg^+ , I_2 , Br_2 , GaCl_3

АКЦЕПТОРНЫЙ АТОМ ИМЕЕТ:

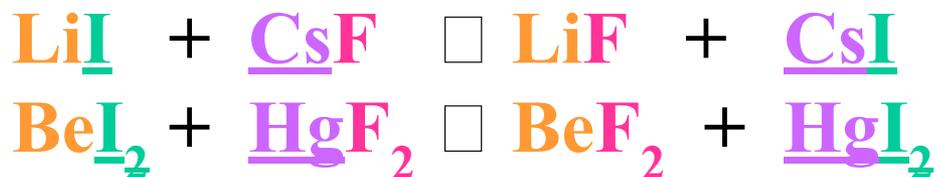
- высокую положительную степень окисления;
- малый размер;
- отсутствие внешних электронов.

H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} ,
 Al^{3+} , I^{7+} , AlCl_3 , AlH_3

ПРИНЦИП

жесткая кислота предпочтительно реагирует с *жестким* основанием,

а мягкая кислота – с мягким основанием:



Свойства растворов

<http://www.1-film-online.com/?p=4918>