

Лекция 1. РАСТВОРЫ



Сванте Август
Аррениус
1859-1927



Фридрих
Вильгельм
Оствальд
1853-1932

Из списка Нобелевских лауреатов

- 1901 г. – Вант-Гофф – первый Нобелевский лауреат, хим. кинетика, осмос
- 1903 г. – Аррениус – электролитическая теория, диссоциация
- 1909 г. – Оствальд – закон разведения
- 1925 г. – Зигмонди – коллоидная химия



Якоб Хендрик
Вант-Гофф
1852-1911



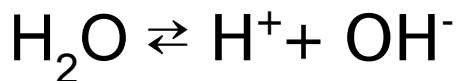
Рихард Адольф
Зигмонди
1865-1929

Диссоциация воды.

Ионное произведение воды.

Водородный показатель

Вода – это слабый амфотерный электролит:



При диссоциации молекул воды образуются как катионы водорода H^+ , так и гидроксид-ионы OH^- .

Чаще всего диссоциацию воды характеризуют **ионным произведением воды**:

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

При 22°C $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

В чистой воде концентрации ионов H^+ и OH^- равны между собой и могут быть рассчитаны так:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

*Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов*

Увеличение $C(H^+)$ приводит к уменьшению $C(OH^-)$ и наоборот, т.е. эти величины сопряжены.

По величине $C(H^+)$ определяют реакцию среды раствора:

1. *Нейтральная среда:* $C(H^+) = 10^{-7}$ моль·дм⁻³
2. *Кислая среда:* $C(H^+) > 10^{-7}$ моль·дм⁻³
3. *Щелочная среда:* $C(H^+) < 10^{-7}$ моль·дм⁻³

Ионное произведение воды позволяет определить концентрации $[OH^-]$ и $[H^+]$ любого раствора (то есть определить кислотность или щелочность среды).

Для удобства представления результатов кислотности/щелочности среды пользуются не абсолютными значениями концентраций, а их логарифмами – водородным (pH) и гидроксильным (pOH) показателями:

Водородный показатель среды раствора (pH) численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода в растворе.

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

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

Ионное произведение воды

В *нейтральной среде* $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л и:

$$pH = -\lg(10^{-7}) = 7$$

При добавлении к воде *кислоты* (ионов H^+), концентрация ионов OH^- будет падать. Поэтому, при

$$pH < \lg(<10^{-7}) < 7 \text{ среда будет кислой;}$$

При добавлении к воде *щелочи* (ионов OH^-) концентрация $[OH^-]$ будет больше 10^{-7} моль/л:

$$pH > \lg(>10^{-7}) > 7 \text{ среда будет щелочной.}$$

рН слабых электролитов

Для расчета рН слабых электролитов нужно использовать значения констант диссоциации этих слабых электролитов:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot c_{\text{кислоты}}}$$

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

№	Раствор	pH, pOH	константа	Формула для расчета pH pOH
1	Сильной кислоты	pH	Не бывает	= - lg C _н , где C _н - эквивалентная концентрация кислоты либо основания
2	Сильного основания	pOH		
3	Слабой кислоты	pH	диссоциации	$= -\lg \sqrt{K_k \cdot C_k}$
4	Слабого основания	pOH		
5	Соли слабой кислоты и сильного основания	pOH и точки эквивалентност и	Гидролиза	
6	Соли слабого основания и сильной кислоты	pH и точки эквивалентност и		

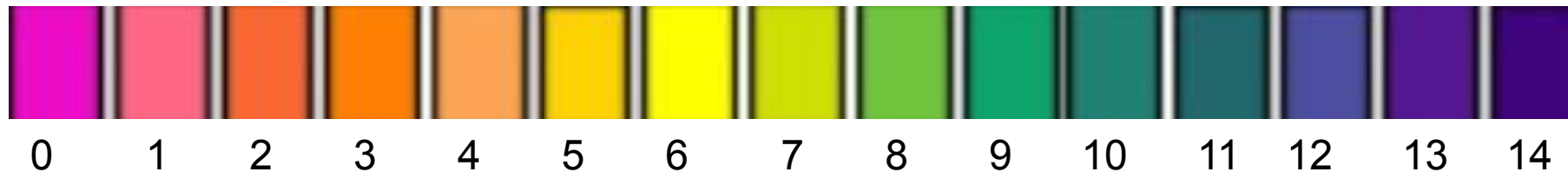
Индикаторы

Для определения рН используют кислотно-основные индикаторы – вещества, меняющие свой цвет в зависимости от концентрации ионов H^+ и OH^- .

Одним из наиболее известных индикаторов является **универсальный индикатор**, окрашивающийся при избытке H^+ (т.е. в кислой среде) в красный цвет, при избытке OH^- (т.е. в щелочной среде) – в синий и имеющий в нейтральной среде желто-зеленую окраску:



Индикаторы



$\text{pH} < 7$

$\text{pH} > 7$

Лакмус

Красный

Фиолетовый

Синий

Фенолфталеин

Бесцветный

Бесцветный

Малиновый

Метилоранж

Розовый

Оранжевый

Желтый

Пример 1. Определите pH среды, если концентрация ионов OH^- в растворе составляет $1,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Решение.

- Используя ионное произведение воды, вычислим концентрацию ионов H^+ в растворе:
- $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-9} = 5,56 \cdot 10^{-6}$ моль/л
- Определим pH среды:
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 5,56 \cdot 10^{-6} = \mathbf{5,25}$$

Пример 2. Рассчитать рН 0,04 М раствора гидроксида аммония, если степень его диссоциации равна 0,06.

Решение.

- Записываем уравнение диссоциации NH_4OH :
$$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
- Концентрация гидроксид-ионов равна доле молекул электролита, распавшихся на ионы
$$[\text{OH}^-] = C \times \alpha = 0,04 \times 0,06 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ моль-ион/л}$$
$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg(2,4 \times 10^{-3}) = 2,62.$$
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,62 = 11,38.$$

Вычислить значения $[H^+]$, $[OH^-]$ и pOH для раствора муравьиной кислоты $[HCOOH] = 0,2$ моль/л. $K = 1,86 \cdot 10^{-4}$

•

Решение:

По условию задачи, $[HCOOH] = 0,2$ моль/л.

Поэтому можно записать, что

$$[H^+][COOH^-] = 0,2 \cdot 1,86 \cdot 10^{-4} = 0,372 \cdot 10^{-4}.$$

Так как концентрация ионов водорода $[H^+]$ при диссоциации молекул кислоты равна концентрации кислотного остатка $[COOH^-]$, то:

$$[H^+] = 6,1 \cdot 10^{-3}.$$

$$pH = -\lg(6,1 \cdot 10^{-3}) = 2,21.$$

$$\text{Тогда } pOH = 14 - 2,21 = 11,79.$$

$$\text{Рассчитываем } [OH^-] = 10^{-11,79} = 1,63 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $[H^+] = 6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[OH^-] = 1,63 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $pOH = 11,79$.

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

Пример 2. Определите концентрацию (моль/л) ионов H^+ в растворе, если pH среды равен 12,7.

Решение.

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

Поэтому $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Следовательно, в данном случае

$$[\text{H}^+] = 10^{-12,7} = 2 \cdot 10^{-13}.$$

Ответ: $2 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Способы выражения состава растворов

1. **Массовой долей растворенного вещества**

называется отношение его массы к массе раствора. Массовая доля обозначается символом ω . Формула (при выражении в процентах):

$$\omega = \frac{m(B)}{m_p} \cdot 100 = \frac{m(B)}{\rho_p \cdot V_p} \cdot 100$$

2. **Молярной концентрацией растворенного вещества**

называется отношение его количества к объему раствора, выраженному в литрах. Единица измерения – моль/л.

$$C_M = \frac{n(B)}{V_p} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V_p}$$

3. **Молярной концентрацией эквивалента растворенного вещества** называется отношение количества эквивалентов этого вещества к объему раствора, выраженному в литрах. Символ – $C_{\text{эк}}$, единица измерения *моль эк/л*. Формула:

$$C_{\text{эк}} = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_p}$$

4. **Моляльностью растворенного вещества** называется отношение его количества к массе растворителя, выраженной в килограммах. Символ C_m , единица измерения – *моль/кг растворителя*. Формула:

$$C_m = \frac{n(B)}{m_s} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot m_s}$$

5. **Титром вещества в растворе** называется отношение массы растворенного вещества, выраженной в граммах, к объему раствора, выраженному в миллилитрах.

Символ – **T**, единица измерения – г/мл.

Формула:

$$T = \frac{m(B)}{V_p}$$

6. **Мольной долей вещества в растворе** называется отношение его количества к общему количеству веществ в растворе.

Символ – **N**, безразмерная величина.

Формула:

$$N = \frac{n(B)}{n_B + n_s}$$

Пример 1. Вычислите: а) процентную; б) молярную (C_M); в) эквивалентную ($C_{\text{экв}}$); г) моляльную (C_m) концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см^3 воды, если плотность его $1,031 \text{ г/см}^3$.
Чему равен титр T этого раствора?

Решение.

- а) Так как массу 282 см^3 воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора $18 + 282 = 300 \text{ г}$ следовательно,
- $300 - 18$
- $100 - \%$

$$w\%(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6\%$$

б) молярность показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1л раствора. Масса 1л раствора 1031г. Массу кислоты в литре раствора находим из

соотношения

$$300 - 18$$

$$1031 - X$$

$$X = 61,86\text{г}$$

Молярность раствора получим делением массы H_3PO_4 в 1л раствора на молярную массу H_3PO_4 (97,99 г/моль).

$$C_{\text{м}} = 61,86 / 97,99 = 0,63\text{М}$$

в) эквивалентная концентрация или нормальность, показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1л раствора.

Так как эквивалентная масса $\text{H}_3\text{PO}_4 = 32,66$ г/моль,

$$C_{\text{эк}} = 61,86 / 32,66 = 1,89\text{н}$$

- г) моляльность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000г растворителя.

Массу H_3PO_4 в 1000г растворителя находим из соотношения

$$282 - 18$$

$$1000 - X$$

$$X = 68,83$$

Отсюда

$$C_m = 68,83 / 97,99 = 0,65m$$

- д) Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 см^3 (мл) раствора. Так как в 1л раствора содержится 61,86 кислоты, то

$$T = 61,86 / 1000 = 0,06186 \text{ г/см}^3$$

Зная нормальность раствора и эквивалентную массу ($m_{\text{э}}$) растворенного вещества, титр легко найти по формуле

$$T = C_N m_{\text{э}} / 1000.$$

Пример 2. Найти массы воды и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления одного литра раствора, содержащего 8% безводной соли. Плотность 8% раствора CuSO_4 равна 1,084 г/мл.

Решение.

Масса 1 л полученного раствора будет составлять $1,084 \cdot 1000 = 1084\text{г}$. В этом растворе должно содержаться 8% безводной соли, т.е. $1084 \cdot 0,08 = 86,7\text{г}$.

Массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (молярная масса 249,7 г/моль), содержащую 86,7г безводной соли (молярная масса 159,6 г/моль), найдем из пропорции

$$249,7 : 159,6 = X : 86,7 \quad X = 135,6$$

Необходимая для приготовления раствора масса воды составит $1084 - 135,6 = 948,4\text{г}$.

Пример 8.2. Какой объем воды надо прибавить к 100 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,14$ г/мл), чтобы получить 5%-ный раствор?

Решение

Масса H_2SO_4 в обоих растворах одна и та же, различается лишь масса воды.

Найдём массу кислоты. Она составляет 20% от массы раствора:

$$m_p = \rho \cdot V = 1,14 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 114 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \cdot m_p = 0,2 \cdot 1,14 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 22,8 \text{ г.}$$

$$\text{Масса воды в этом растворе:} \quad 114 - 22,8 = 91,2 \text{ г.}$$

Теперь определим массу 5 %-ного раствора. Для этого составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 22,8 \text{ г составляют } 5 \% \text{ массы раствора} \\ x \text{ г составляют } 100 \% \text{ массы раствора} \end{array}$$

Откуда:

$$x = \frac{22,8 \cdot 100}{5} = 456 \text{ г}$$

Вычтя из этой величины массу кислоты (22,8 г) и массу воды в концентрированном растворе (91,2 г), находим массу воды Δm , которую необходимо прибавить к концентрированному раствору:

$$\Delta m = 456 \text{ г} - 22,8 \text{ г} - 91,2 \text{ г} = 342 \text{ г.}$$

Откуда дополнительный объем воды 342 мл.

Пример 8.4. В какой массе воды нужно растворить 25г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 8 %-ный (по массе) раствор CuSO_4 ?

Решение:

Мольная масса кристаллогидрата равна 249,7 г/моль, мольная масса безводного сульфата равна 159,6 г/моль. Для нахождения массы безводного сульфата меди в кристаллогидрате составим пропорцию:

25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отвечают мольной массе 249,7 г/моль,

x г CuSO_4 отвечают мольной массе 159,6 г/моль

Откуда: $x = 15,98$ г

Тогда масса воды в кристаллогидрате будет равна:

25 г - 15,98 г = 9,02 г.

Масса воды в 8 %-ном (по массе) растворе CuSO_4 может быть найдена из пропорции:

8 % соответствуют 15,98 г

92% соответствуют x г

Откуда: $x = 183,77$ г

Но в кристаллогидрате уже есть 9,02 г воды, следовательно, нужно взять $183,77 \text{ г} - 9,02 \text{ г} = 174,75 \text{ г}$ воды для приготовления нужного раствора.

Пример 5. К 1л 10% - ного раствора KOH (пл. 1,092 г/см³) прибавили 0,5л 5% - ного раствора KOH (пл. 1,045 г/см³). Объем смеси довели до 2л. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

Решение.

Масса 1л 10% - ного раствора KOH 1092 г. В этом растворе содержится $1092 \cdot 10 / 100 = 109,2$ г KOH.

Масса 0,5л 5% - ного раствора $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится $522,5 \cdot 5 / 100 = 26,125$ г KOH.

В общем объеме полученного раствора (2л) содержащее KOH составляет $109,2 + 26,125 = 135,325$ г.

Отсюда молярность этого раствора

$$C_M = 135,325 / 113,61 = 1,2M,$$

где 113,61 г/моль – молярная масса KOH.

Пример 6. Какой объем 96%-й кислоты плотностью 1,8 г/см³ потребуется для приготовления 3л 0,4н раствора?

Решение.

Эквивалентная масса $\text{H}_2\text{SO}_4 = 49,04$ г/моль

Для приготовления 3л 0,4н раствора требуется

$$49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Масса 1см³ 96%-ной кислоты 1,84 г.

В этом растворе содержится

$$1,84 \cdot 96 / 100 = 1,766 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Следовательно, для приготовления 3л 0,4 н раствора надо
взять $58,848 : 1,766 = 33,32$ см³ этой кислоты.

Пример. Какой объем 0,1 М раствора H_3PO_4 можно приготовить из 75 мл 0,75 н. раствора?

- Для решения задачи используем формулы:

$$C_{\text{э}}(B) = \frac{m(B) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(B) \cdot V(\text{мл})};$$

$$C(B) = \frac{m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot V(\text{мл})},$$

где

$C_{\text{э}}(B)$ – молярная концентрация эквивалента вещества (B);

$C(B)$ – молярная концентрация вещества (B);

$M_{\text{э}}(B)$ – молярная масса эквивалента вещества (B);

$M(B)$ – молярная масса вещества (B);

$m(B)$ – масса растворённого вещества (B);

$V(\text{мл})$ – объём раствора.

- Определим молярную массу эквивалента H_3PO_4 из соотношения: $M_{\text{э}}(B) = \frac{M(B)}{Z(B)},$

$M_{\text{э}}(B)$ – молярная масса эквивалента кислоты, г/моль; $M(B)$ – молярная масса кислоты;
 $Z(B)$ – эквивалентное число; $Z(\text{кислоты})$ равно числу ионов H^+ в $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3$.

Отсюда

$$M_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{Z(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{98}{3} = 32,67 \text{ г/моль}.$$

- Рассчитаем массу ортофосфорной кислоты.

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{C(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V}{1000} = \frac{0,75 \cdot 98 \cdot 75}{1000} = 1,8375 \text{ г}.$$

- Определим объём раствора H_3PO_4 , необходимого для приготовления раствора:

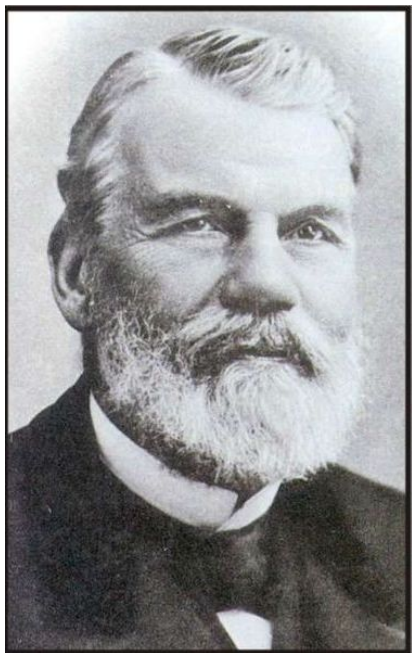
$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 1000}{C(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1,8375 \cdot 1000}{0,1 \cdot 98} = 185,7 \text{ мл}.$$

Коллигативные свойства растворов

Определяются только числом растворенных частиц, а не их природой

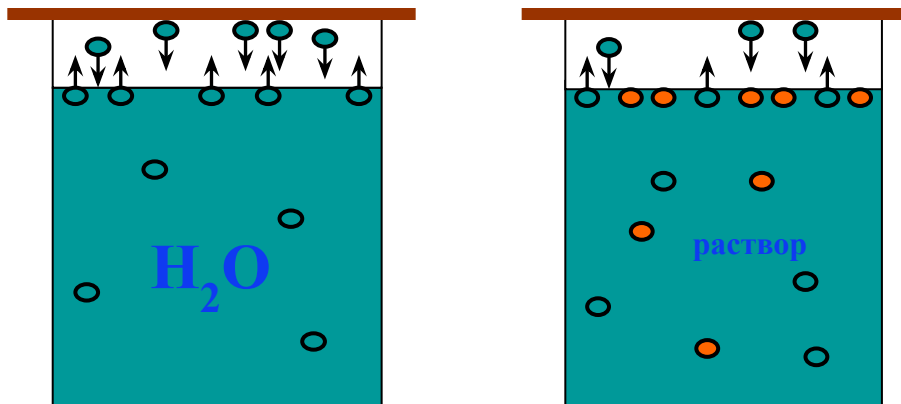
1. Давление пара над раствором.
2. Понижение температуры замерзания.
3. Повышение температуры кипения.
4. Осмотическое давление.

Давление насыщенного пара (ДНП) над раствором



Франсуа Мари Рауль

$$p^0 > p$$



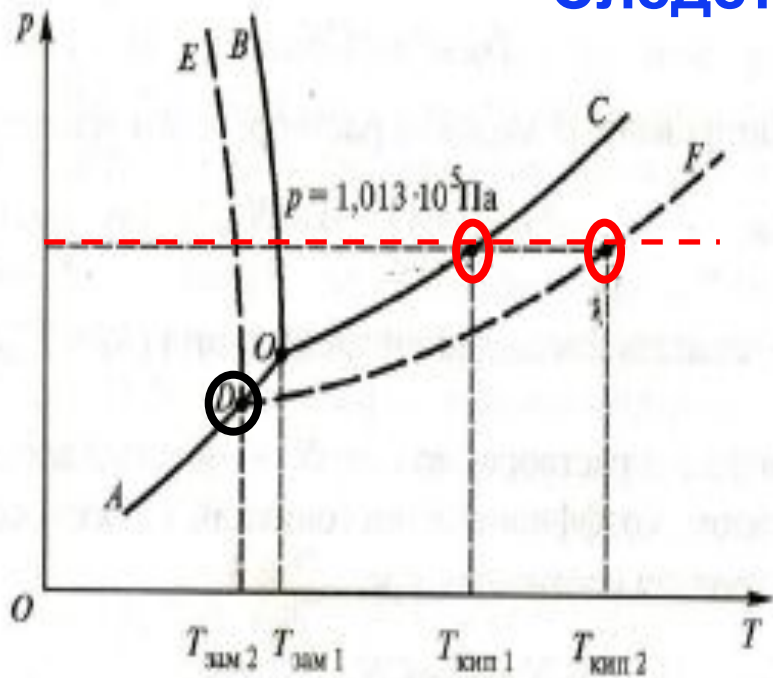
$$X(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$X(\text{H}_2\text{O}) + X(\text{в-ва}) = 1$$

Закон Рауля: давление пара растворителя над раствором (p) прямо пропорционально давлению пара над чистым растворителем (p^0) и его мольную долю:

$$p = p^0 \cdot X(\text{H}_2\text{O})$$

Следствия закона Рауля



Любая жидкость закипает, когда давление пара становится равным атмосферному давлению.

Замерзает раствор, когда давление водяного пара над раствором становится равным давлению пара над твердым растворителем – льдом.

Растворы кипят при более высоких температурах

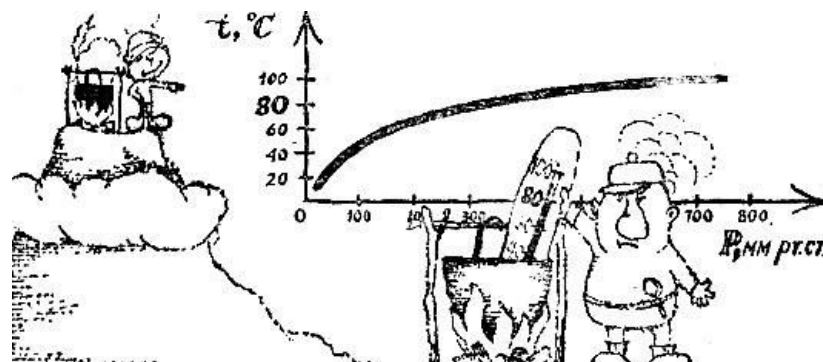
$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-ра}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ля}),$$

а замерзают при более низких

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{р-ля}) - T_{\text{зам}}(\text{р-ра})$$

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения прямопропорционально **моляльной** концентрации раствора:

$$\Delta T = K \cdot C_m,$$



где
 ΔT — понижение температуры замерзания и повышения температуры кипения раствора;
 K — криоскопическая или эбулиоскопическая константа растворителя,
 C_m - моляльная концентрация раствора (моль/кг).

Константы **зависят** от природы растворителя
при $C_m = 1$ моль/кг; $K_{кр} = \Delta T_{зам}$; $K_{эб} = \Delta T_{кип}$.

Температуры кристаллизации (замерзания) и кипения растворов

Раствор кипит при более высокой и замерзает при более низкой температуре, чем растворитель. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов прямо пропорционально их моляльной концентрации:

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

где

$\Delta t_{\text{кип}}$ - повышение температуры кипения;

$\Delta t_{\text{зам}}$ - понижение температуры замерзания;

E - эбуллиоскопическая константа;

K - криоскопическая константа;

C_m - **моляльная** концентрация раствора.

Зная $t_{\text{кип}}$ или $t_{\text{зам}}$ можно найти молекулярную массу растворенного вещества (M), эбуллиоскопическую (E) или криоскопическую (K) константы.

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	K
Вода, H_2O	100	0,52	0	1,86
Бензол, C_6H_6	80,1	2,53	5,5	5,12
Хлороформ, CHCl_3	61,7	3,63	-63,5	4,70
Сероуглерод, CS_2	46,2	2,34	-111,5	3,83
Тетрахлорид углерода, CCl_4	76,5	5,03	-23	30

В растворах электролитов число частиц больше из-за диссоциации. Вант-Гофф дал поправочный *изотонический коэффициент* i , который учитывает диссоциацию электролитов.

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

/	\
степень	число частиц
диссоциации	из 1 молекулы

Изменение температуры кипения и замерзания для растворов электролитов рассчитывается с учетом изотонического коэффициента (i) по уравнениям:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{эб}} \cdot m_{\text{с}}$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_{\text{с}}$$

Определить температуру кипения 10% - го раствора
глюкозы в воде. $E = 0,52$.

Решение.

- В 10%-ом растворе глюкозы в 100г раствора содержится 10г глюкозы и 90 г растворителя. Подставив конкретные значения:
- $E = 0,52$, $m_B = 10\text{г}$; $m(\text{воды}) = 90\text{г}$
- $M_B = 180$, $n_B = 10 / 180 = 0,0556$ моль
- $C_m = 0,0556 / 0,09 = 0,617$ моль/кг
- $\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m = 0,52 \cdot 0,617 = 0,32$
- Вода кипит при $p = 760$ мм.рт.ст. при 100°C ,
поэтому температура кипения раствора равна
 $100 + 0,32 = 100,32^\circ\text{C}$.

Вычислить температуры кипения и замерзания водного раствора, содержащего 0,1 моль сахарозы в 500 г раствора.

$$E = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}, \quad K = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}.$$

Решение

- $t_{\text{кип}} \text{ p-ра} = 100^\circ\text{C} + \Delta t_{\text{кип}},$
- $\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m$, где C_m – моляльность сахарозы в растворе, моль/кг.
- $t_{\text{зам}} \text{ p-ра} = 0^\circ\text{C} - \Delta t_{\text{зам}}, \quad \Delta t_{\text{зам}} = K \cdot$
- $M (\text{сахарозы}) = 342 \text{ г/моль}$
- $C_m = 0,21 \text{ моль/кг},$
- $\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot 0,21 = 0,109^\circ\text{C};$
- **$t_{\text{кип}} \text{ p-ра} = 100^\circ\text{C} + 0,109^\circ\text{C} = 100,109^\circ\text{C};$**
- $\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot 0,21 = 0,391^\circ\text{C};$
- **$t_{\text{зам}} \text{ p-ра} = 0^\circ\text{C} - 0,391^\circ\text{C} = -0,391^\circ\text{C}.$**

Вычислите температуры кристаллизации и кипения 2%-ного водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Решение. По закону Рауля понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора (Δt) по сравнению с температурами кристаллизации и кипения растворителя выражаются уравнением:

$$\Delta t = K \cdot C_m(A) = K \cdot m \cdot 1000 / M \cdot m_1$$

где K – криоскопическая или эбуллиоскопическая константа. Для воды они соответственно равны $1,86$ и $0,52^\circ$; $C_m(A)$ – моляльная концентрация растворенного вещества A , m и M – соответственно масса растворенного вещества и его молярная масса; m_1 – масса растворителя.

Понижение температуры кристаллизации 2%-ного раствора $C_6H_{12}O_6$ находим из формулы:

$$\Delta t_{\text{зам. р-ра}} = 0,21^\circ$$

Вода кристаллизуется при 0°C , следовательно, температуры кристаллизации раствора

$$0 - 0,21 = - 0,21^\circ\text{C}.$$

Из формулы находим и повышение температуры кипения 2%-ного раствора:

$$\Delta t_{\text{кип. р-ра}} = 0,06^\circ.$$

Вода кипит при 100°C , следовательно, температура кипения этого раствора

$$100 + 0,06 = 100,06^\circ\text{C}.$$

Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 100 г сероуглерода, кипит при $46,529^\circ\text{C}$.

Температура кипения сероуглерода $46,3^\circ\text{C}$.

Вычислите эбуллиоскопическую константу сероуглерода

Решение.

Повышение температуры кипения

$$\Delta t = 46,529 - 46,3 = 0,229^\circ.$$

Молярная масса бензойной кислоты 122 г/моль.

Из формулы (1) находим эбуллиоскопическую константу:

$$K_{\text{эб}} = \frac{\Delta T M m_1}{m 1000} = \frac{0,229 * 122 * 100}{1,22 * 1000} = 2,29^\circ$$

Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при 5,296°C. Температура кристаллизации бензола 5,5°C. Криоскопическая константа 5,1.

Вычислите молярную массу растворенного вещества.

Решение:

Понижение температуры кристаллизации вещества равно

$$\Delta t_z = 5,5 - 5,26 = 0,2040.$$

Масса растворённого вещества, приходящегося на 1000 г бензола равна:

$$m(\text{бензол}) = (0,512 \cdot 1000)/100 = 5,12 \text{ г.}$$

Для расчета молекулярной массы вещества используем уравнение:

$$\Delta t_z = K \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M}, \text{ где}$$

K – криоскопическая константа; **m₁** – масса растворённого вещества; **m₂** – масса растворителя; **M** – молярная масса растворённого вещества; – понижение температуры замерзания раствора.

Тогда

$$M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot \Delta t} = \frac{5,1 \cdot 0,512 \cdot 1000}{100 \cdot 0,204} = 128 \text{ г/моль.}$$

Ответ: 128 г/моль.

Вычислите массовую долю (%) водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ зная, что температура кристаллизации раствора $-0,93\text{ }^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86^{\circ}$.

Решение:

Температура кристаллизации чистой воды равна 0°C , следовательно, $0 - (-0,93) = +0,930$. $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342\text{ г/моль}$. Находим массу $C_{12}H_{22}O_{11}$, приходящуюся на 1000 г воды используя формулу:

$$\Delta t_z = K \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M}, \text{ где}$$

K – криоскопическая константа; **m_1** – масса растворённого вещества; **m_2** – масса растворителя; **M** – молярная масса растворённого вещества;

Тогда с учётом того, что m_2 равно 1000 г , получим:

$$\Delta t_z = \frac{K \cdot m_1}{M}; m_1 = \frac{\Delta t_z \cdot M}{K} = \frac{0,93 \cdot 342}{1,86} = 171\text{ г}.$$

Общая масса раствора, содержащего 171 г сахара, составляет $1000 + 171 = 1171\text{ г}$. Процентное содержание сахара в данном растворе находим из соотношения:

$$\omega\% = \frac{m(B) \cdot 100\%}{m(pa - pa)}; \omega\% = \frac{171 \cdot 100\%}{1171} = 14,6\%$$

Осмос. Осмотическое давление

Осмос — это односторонняя диффузия воды через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Осмотическое давление π — это минимальное гидростатическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить осмос.

Закон Вант-Гоффа:

— для растворов неэлектролитов

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T, [\text{кПа}]$$

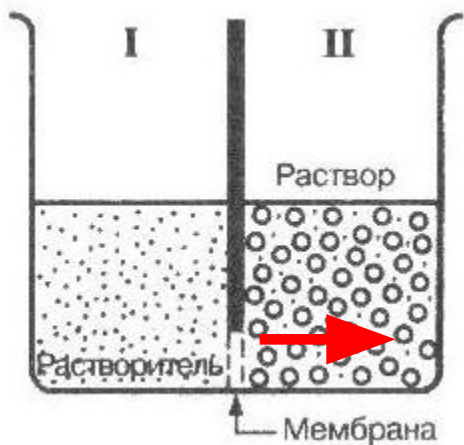
— для растворов электролитов

$$\pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T, [\text{кПа}]$$

где C_M — молярная концентрация (моль/л),

R — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К),

T — температура (К), i — изотонический коэффициент.



В 100 г воды содержится 2,3 г неэлектролита. Раствор обладает при 25°C осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

$$P = C_M \cdot R \cdot T, \text{ кПа.} \quad R = 8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа} / (\text{моль} \cdot \text{К}).$$

C_M – молярная концентрация вещества, моль/л.

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} / \rho_{\text{р-ра}} = (m_{\text{в}} + m_{\text{воды}}) / \rho_{\text{р-ра}}, \text{ см}^3.$$

где $m_{\text{в}}$ – масса растворенного неэлектролита, г;

$$V_{\text{р-ра}} = 102,3 \text{ см}^3 = 0,102 \text{ л.}$$

$M_{\text{в}}$ – молярная масса растворенного неэлектролита, г/моль.

$$M_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}} \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{618,5 \cdot 0,102} = 90,33 \text{ г/моль.}$$

Ответ: молярная масса растворенного вещества равна 90,06 г/моль.

Определить осмотическое давление 1,5 %-го раствора карбоната натрия при 25 °С. Плотность раствора равна 1,015 г/см³.

Кажущаяся степень диссоциации карбоната натрия равна 0,9.

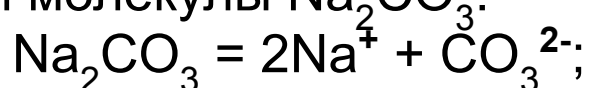
Решение

$$P = i \cdot C_M \cdot R \cdot T, \text{ кПа}; \quad \alpha = (i-1) / (k-1); \quad i = \alpha(k-1) + 1,$$

где

α – кажущаяся степень диссоциации;

k – общее количество ионов, образующихся при полной диссоциации одной молекулы Na_2CO_3 :



$k = 3$, тогда $i = 0,9(3-1)+1 = 2,8$

C_M – молярная концентрация Na_2CO_3 , моль/л:

В 100 г 1,5 % раствора содержится 1,5 г Na_2CO_3 и 98,5 г воды

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{100}{1,015} = 98,5 \text{ см}^3 = 0,0985 \text{ л.}$$

$$C_M = 0,144 \text{ моль/л.}$$

$$P = 2,8 \cdot 0,144 \cdot 8,314 \cdot 298 = 998,96 \text{ кПа.}$$

Процессы в растворах: электролитическая диссоциация (ЭД)

Вещества

- **Электролиты**

- вещества, растворы и расплавы которых не проводят электрический ток.

- **Неэлектролиты**

- вещества, растворы и расплавы которых не проводят электрический ток.



**Электролитическая
диссоциация** – процесс
распада электролита на ионы
при растворении его в воде или
расплавлении

Основные характеристики электролитов

- Полнота распада (сила электролита) характеризуется количественной величиной – *степенью диссоциации*.
- Степень диссоциации (α – греческая буква альфа) - это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу растворенных молекул (N):

Степень диссоциации

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \alpha\% = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

Слабые и сильные электролиты

Электролиты	Сильные	Слабые
Кислоты	HCl, HBr, HI, HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄	H ₂ S, HCN, HNO ₂ , H ₂ SO ₃ , HClO, H ₂ CO ₃ и органические кислоты
Основания	KOH, NaOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	растворимые: NH ₃ , амины; нерастворимые: большинство гидроксидов металлов (Al(OH) ₃ , Zn(OH) ₂)
Соли	NaCl, Ca(NO ₃) ₂ — почти все соли, в том числе и комплексные: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightleftharpoons (\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	HgCl ₂ ; комплексные ионы, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$
Основные характеристики	Кажущаяся степень диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$), активность (a), коэффициент активности (γ), ионная сила раствора (I)	Степень диссоциации (α), константа диссоциации ($K_{\text{дисс}}$), концентрация (C), при больших концентрациях — активность (a)

Степень диссоциации *зависит от:*

- - природы электролита и растворителя:
чем полярнее (слабее) химическая связь в молекуле электролита и растворителя, тем выше значение α .
- - концентрации электролита:
с уменьшением концентрации электролита (при разбавлении), α увеличивается.
- - температуры:
 α возрастает при повышении температуры

Константа диссоциации



Сванте Август
Аррениус

- Электролитическая диссоциация *слабых* электролитов, согласно теории Аррениуса, является *обратимой* реакцией, например:



- Константу равновесия такой реакции можно выразить уравнением:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \text{const} = f(t).$$

- Константу равновесия применительно к реакции диссоциации называют константой диссоциации (K_d).

На практике для характеристики слабого электролита часто используют показатель константы диссоциации (pK):

$$pK = -\lg K_d$$

Чем больше pK, тем слабее электролит.

Растворы слабых электролитов

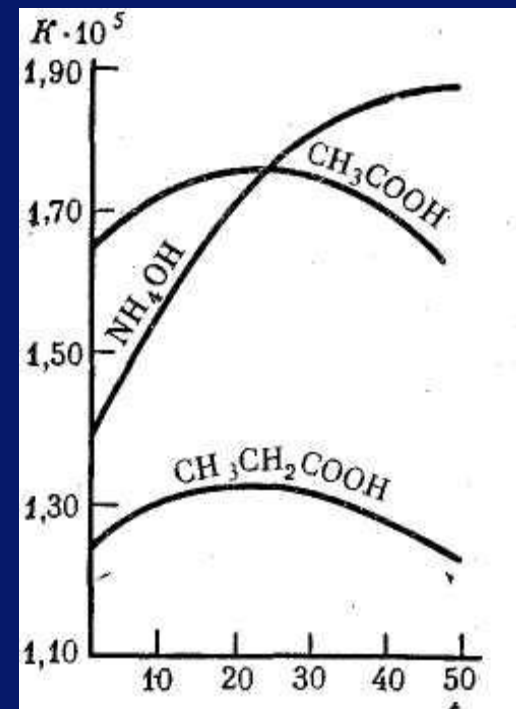
Диссоциация:

- $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$,
 $\alpha = 27\%$;
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$,
 $\alpha = 0,15\%$;
- $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$, $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$,
 $\alpha = 0,005\%$.

Константа равновесия:



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



Закон разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}}$$

Зависимости K_d некоторых слабых электролитов в водных растворах от температуры

Связь константы диссоциации и степени диссоциации (закон разведения Оствальда)

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



Вильгельм Фридрих
Оствальд

Для очень слабых электролитов при $\alpha \ll 1$ это уравнение упрощается:

$$K_d = \alpha^2 C$$

Особенности растворов сильных электролитов

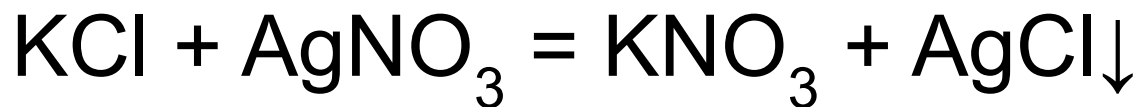
Вследствие полной диссоциации число ионов в растворе сильных электролитов больше, чем в растворе слабых той же концентрации.

- При увеличении концентрации число ионов в растворе увеличивается, сила взаимодействия их между собой и с растворителем возрастает, **что приводит к снижению подвижности ионов и создает эффект уменьшения их концентрации.**
- Количественно влияние межионного взаимодействия характеризуют:
- **Активность иона (a)** — эффективная концентрация иона;
- **Коэффициент активности (γ)** мера отклонения активности иона от его истинной концентрации.

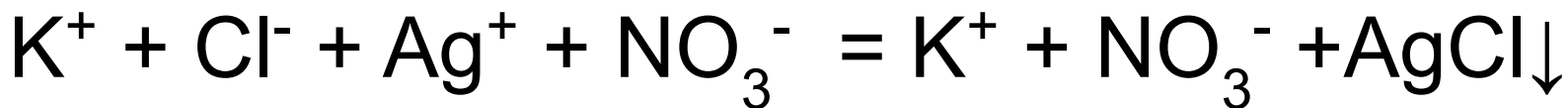
$$\gamma = \frac{a}{c}$$

- В разбавленных растворах $\gamma = 1$, тогда $a = C$.
- Коэффициент активности иона (γ) зависит от температуры; общей концентрации всех ионов в растворе (Г.Льюис ввел понятие ионной силы раствора)

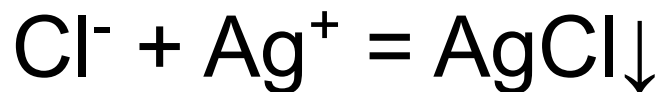
Ионные реакции



- молекулярное уравнение



- полное ионное уравнение



- сокращенное ионное уравнение

Задание 1.

Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций между растворами:

- - гидроксида калия и нитрата меди,
- - сульфата натрия и нитрата бария,
- - сульфата алюминия и хлорида бария,
- - гидроксида калия и серной кислоты,
- - хлорида кальция и нитрата серебра

Не забываем про коэффициенты в уравнениях реакций!!!

Задание 1.

Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций между растворами:

- - хлорида железа (III) и гидроксида натрия,
- - фосфата натрия и нитрата алюминия (III),
- карбоната калия и хлорида кальция,
- - нитрата цинка и карбоната натрия.

Не забываем про коэффициенты в уравнениях реакций!!!

Произведение растворимости (ПР или K_s)

Растворимость – свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе.

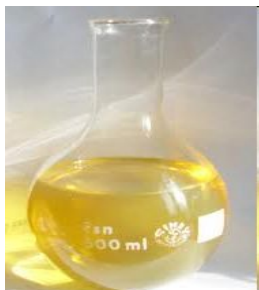
Выражается **константой растворимости (K_s)**, который показывает, какая масса вещества может раствориться в 100 г растворителя при данной температуре.

Мерой **растворимости (S)** вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе.

Вещества

Хорошо растворимые
в воде (Р)

$K_s > 10\text{г}/100\text{г}$ воды



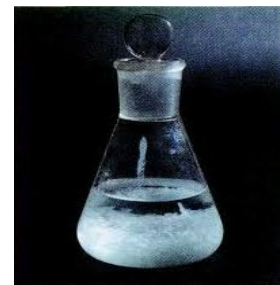
Малорастворимые
в воде (М)

$K_s < 1\text{г} / 100\text{г}$ воды

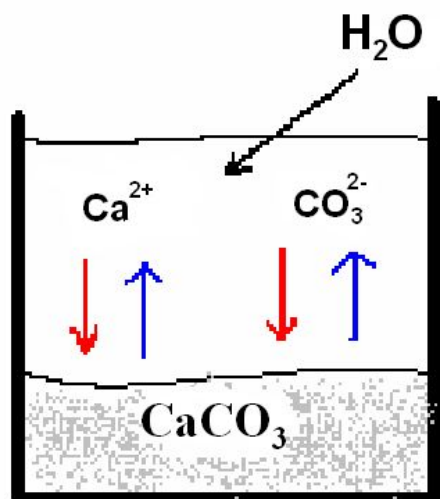


Практически
нерастворимые
в воде (Н)

$K_s < 0,01\text{г} / 100\text{г}$ воды



Константа растворимости (K_s)



$$K_{\text{х.р.}} = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{a(\text{CaCO}_3)}$$

где $a = f_a \cdot C$

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{a(\text{CaCO}_3)}$$

$$K_{\text{х.р.}} \cdot \underset{\substack{\uparrow \\ \text{const}}}{a(\text{CO}_3^{2-})} \cdot \underset{\substack{\uparrow \\ \text{const}}}{a(\text{CaCO}_3)} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a$$

при данных условиях для твердого вещества

ПР произведение растворимости

ПР или **K_s** (константа растворимости)
справочные величины

$$\text{ПР} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})$$

для разбавленных растворов

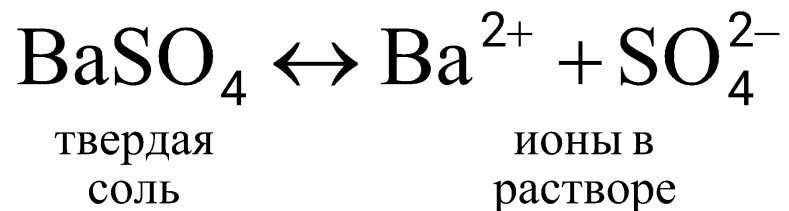
$$f_a \rightarrow 1 \text{ и } a \rightarrow C$$

$$\text{ПР} = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) \quad \text{или}$$

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Насыщенные растворы

Насыщенным называется раствор, в котором вещество более не растворяется и между твердой солью и перешедшими в раствор ионами устанавливается равновесие:



$$K_p = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

Знаменатель дроби - концентрация твердой соли - представляет собою постоянную величину, которую можно ввести в константу.

$$K_p [\text{BaSO}_4] = \text{ПР} \quad \text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Произведение растворимости –

произведение концентраций ионов трудно растворимого соединения в насыщенном растворе при данной температуре

Если трудно растворимое вещество содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов должны быть **возведены в соответствующие степени:**

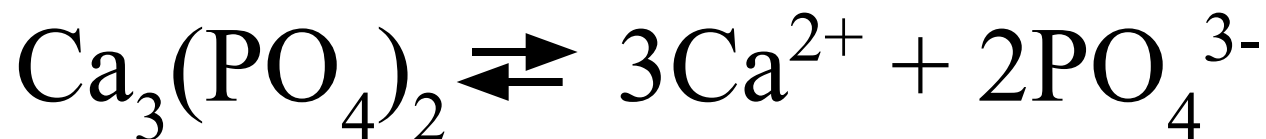


$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$$

Для электролитов состава M_xA_y

$$\mathbf{K_s} = C^x(M^+) \cdot C^y(A^-)$$

Например,



$$\mathbf{K_s} = C^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot C^2(\text{PO}_4^{3-})$$

**Чем меньше ПР,
тем хуже растворимо вещество!**

Произведения растворимости некоторых веществ при 25 °С

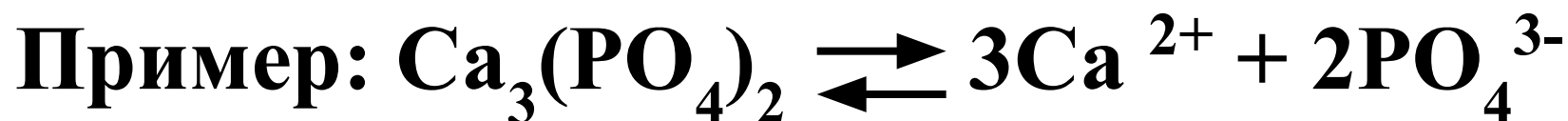
Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	HgS	10^{-52}
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	ZnS	10^{-23}

Зная **K_s (ПР)** можно **рассчитать** равновесную концентрацию вещества в насыщенном растворе, т.е. **растворимость (S)**

общий вид для электролита типа



$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

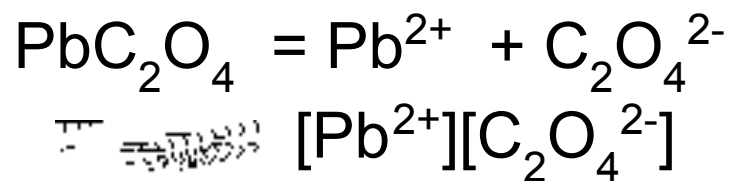


$$S = \sqrt[3+2]{\frac{K_s}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

Задача 1. Вычислите растворимость PbC_2O_4 в воде.

Решение (для нахождения ПР используем табл.).

При растворении PbC_2O_4 в воде протекает диссоциация по уравнению:

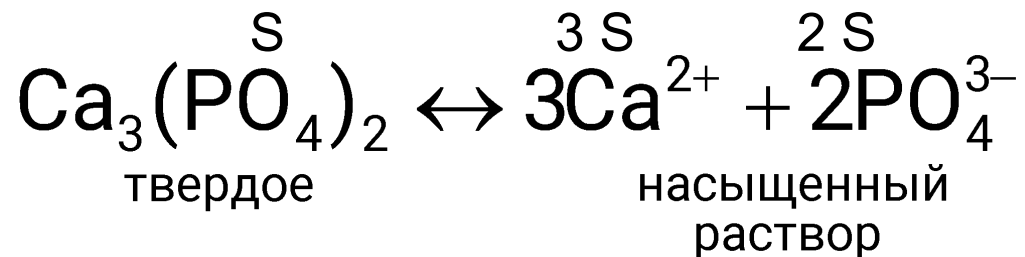


Если S – растворимость PbC_2O_4 (моль/л), то

$$S = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \text{ моль/л.}$$

Рассчитать растворимость фосфата кальция, если

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 2,0 \cdot 10^{-29}$$



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

$$\text{S} = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108}} = \sqrt[5]{1,8510^{-31}}$$

$$\text{S} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Задача 2.

Вычислите произведение растворимости хромата серебра Ag_2CrO_4 , если в 100 мл воды растворяется $1,85 \cdot 10^{-3}$ г этой соли.

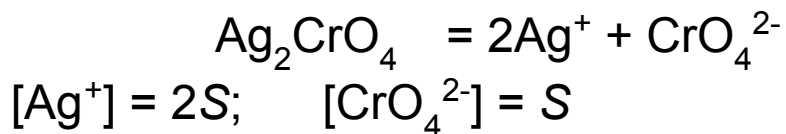
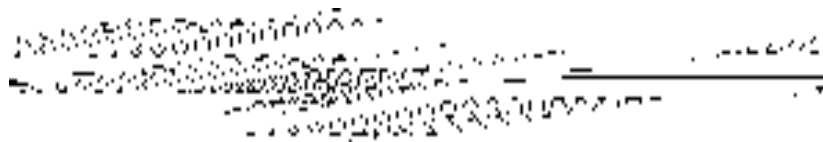
Решение.

Найдем растворимость хромата серебра моль/л.

Молярная масса Ag_2CrO_4 равна 329,73 г/моль.

$$\frac{1,85 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{329,73 \text{ г/моль}} = S \text{ моль/л,}$$

где S - масса хромата серебра (г), растворенного в 100 мл воды.



Произведение растворимости хромата серебра:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

Использование произведения растворимости

1. Для сравнения растворимости веществ (s)

Чем меньше ПР, тем хуже растворимо вещество!

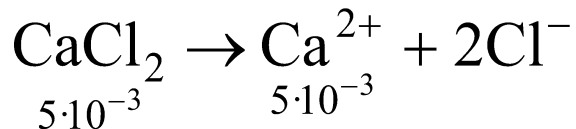
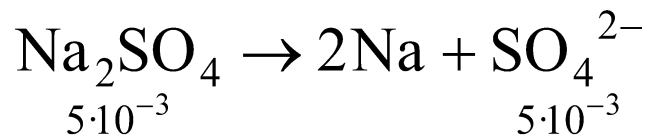
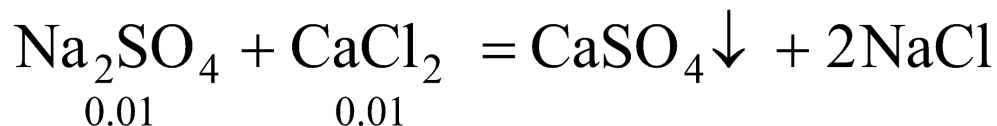
2. Для прогнозирования выпадения осадка:

ПИ < ПР - осадка не будет

ПИ > ПР – осадок выпадает

(ПИ – произведение концентраций ионов,
иногда обозначают - Ks)

Выпадет ли осадок при смешении 0.01н растворов Na_2SO_4 и CaCl_2 ?



$$\text{ПИ} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{ПР} (\text{CaSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

3. Для установления последовательности выпадения осадка
(чем меньше PR , тем раньше выпадает осадок!!!)

$$PR (AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$PR (AgBr) = 6 \cdot 10^{-13}$$

$$PR (AgI) = 1,6 \cdot 10^{-16}$$

4. Для подбора более эффективного осадителя:
(чем меньше PR образующегося осадка,
тем эффективней осадитель!!!)

К раствору Na_2S для более эффективного удаления ионов S^{2-} нужно добавить $Hg(NO_3)_2$ или $Pb(NO_3)_2$?

$$PR (HgS) = 1,6 \cdot 10^{-52}$$

$$PR (PbS) = 2,5 \cdot 10^{-27}$$

5. Для расчета растворимости солей.

Рассчитать растворимость хлорида серебра, если
ПР (AgCl) = $1,8 \cdot 10^{-10}$



$$\text{ПР (AgCl)} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$S (\text{AgCl}) = 1,34 \cdot 10^{-5} \quad (\text{моль/л})$$

Условия образования и растворения осадков



1) В равновесии $V_{\text{раств.}} = V_{\text{осажд}}$ $\boxed{C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = K_s}$

2) Увеличение $[C]$ ионов $\Rightarrow$ равновесие, т.е. выпадает осадок.

$$\boxed{C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) > K_s}$$

- условие образования осадка ↓

3) $\boxed{C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) < K_s}$

- условие растворения осадка

Задача 7. Выпадет ли осадок при смешении равных объемов 0,05 М раствора ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 0,5 М раствора хлорида калия KCl ?

Решение.

1 Концентрации ионов свинца и хлора в момент сливания будут равны:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ моль/л}, \quad [\text{Cl}^-] = 2,5 \times 10^{-1} \text{ моль/л}.$$

2 Произведение концентраций ионов в этом случае равно:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 2,5 \times 10^{-2} \times (2,5 \times 10^{-1})^2 = 1,56 \times 10^{-3}.$$

$$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ (находим по [табл. 3 Приложения](#))}.$$

Полученная величина произведения концентраций ионов почти в 100 раз превышает величину [произведения растворимости](#).

Поэтому раствор окажется пересыщенным в отношении данной соли и часть PbCl_2 выпадает в осадок.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого изменяется pH среды.

В процессе гидролиза соли в водном растворе появляется избыток катионов H^+ или анионов OH^-

ГИДРОЛИЗ – это реакция обмена между некоторыми солями и водой приводящая к образованию слабого электролита.

В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания, образовавших соль, выделяют 4 типа солей.

1. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты.

Они подвергаются гидролизу по аниону.

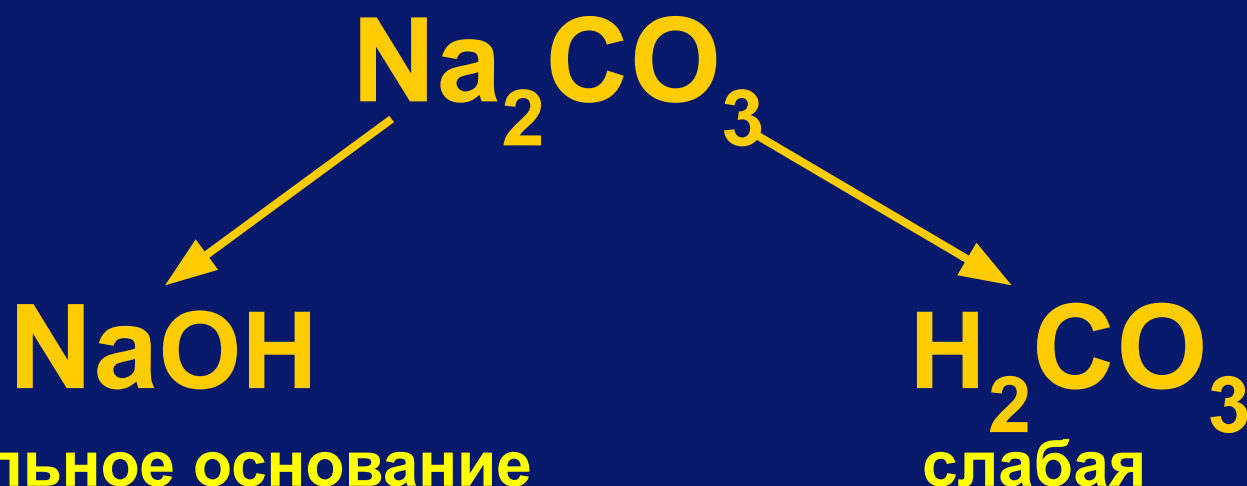
К таким солям относятся: Na_2CO_3 , Na_2S , K_2SO_3 , CH_3COOK , NaCN , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ и т. д.

Их растворы имеют щелочную реакцию среды, $\text{pH} > 7$.

Лакмус в таких растворах синий, фенолфталеин приобретает малиновую окраску, метилоранж - жёлтый.



Схема гидролиза карбоната натрия



кислота

$[\text{OH}]^- > [\text{H}]^+$
(что сильнее того и больше!)

Щелочная среда

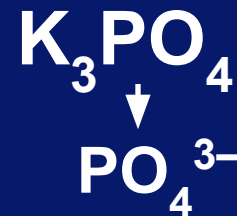
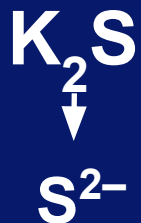
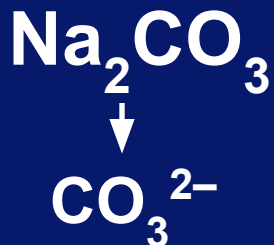


Сформулируем вывод:

Раствор соли, образованной

_____, имеет _____ реакцию,
 так как в растворе избыток
 _____.

Гидролиз по аниону



Однозарядный анион :



Среда щелочная
pH>7

Многозарядный анион:



Гидросульфит

натрия



Среда щелочная
pH>7

2. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Они подвергаются гидролизу по катиону.

К таким солям относятся: ZnCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 , NH_4I , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др..

Их растворы имеют кислую реакцию среды, $\text{pH} < 7$.

Лакмус и метилоранж в таких растворах имеют красный цвет, фенолфталеин не изменяет окраски.

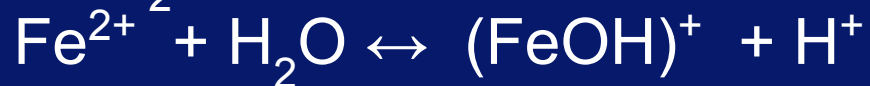
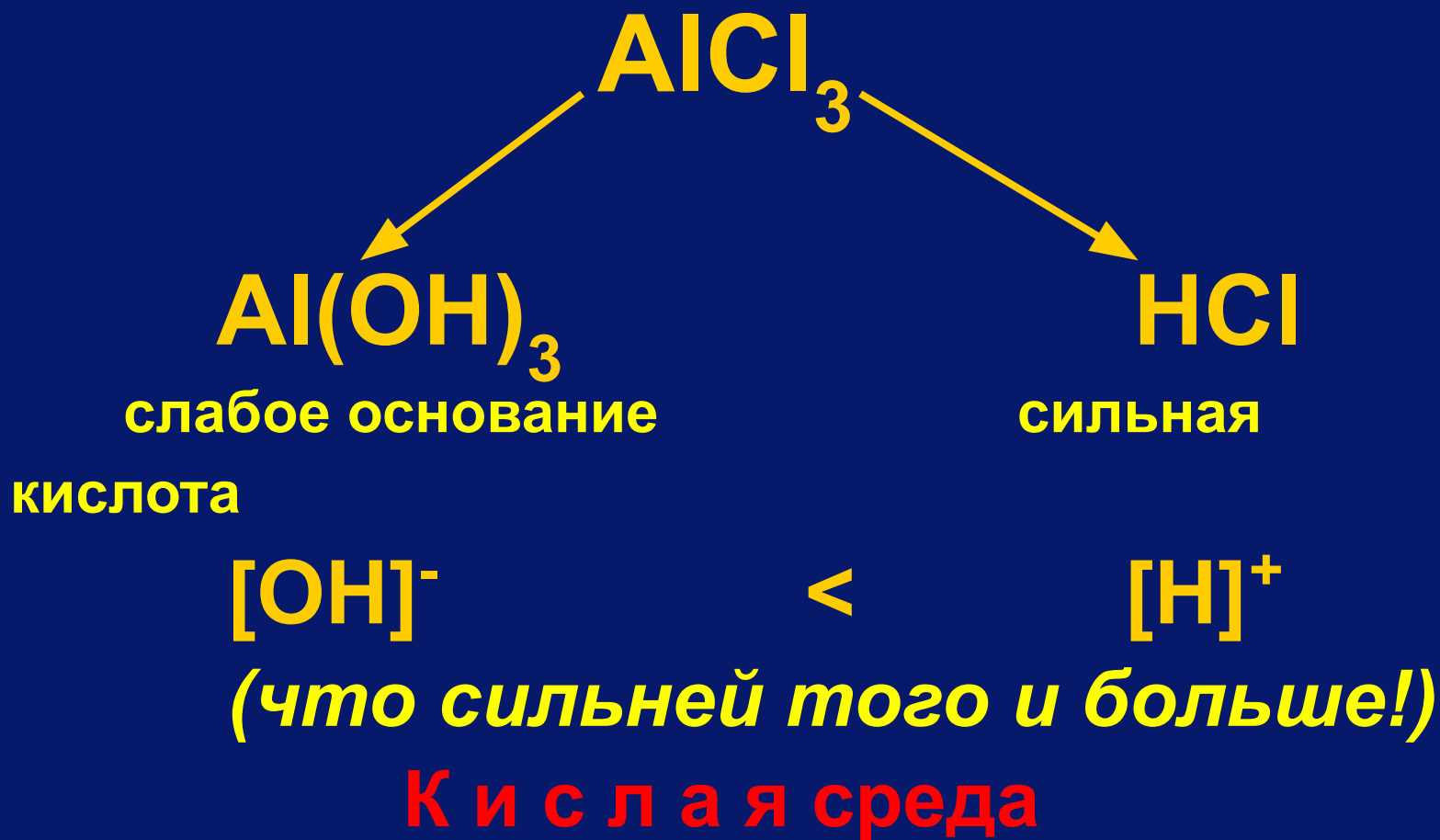
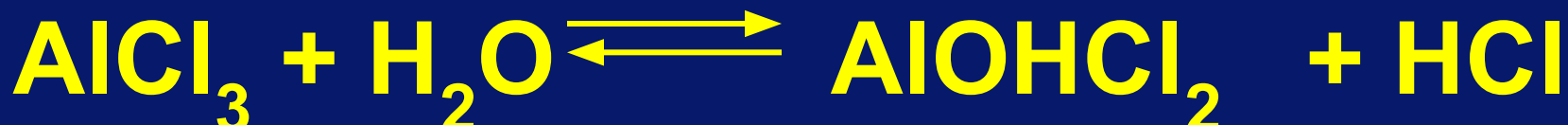


Схема гидролиза хлорида алюминия





Одним из продуктов данной обменной реакции является основная соль.

Сформулируем вывод:

Раствор соли, образованной

_____, имеет

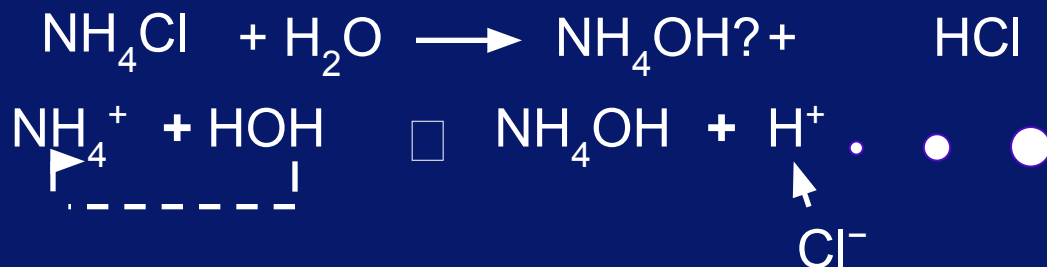
_____ реакцию, так как в растворе

избыток _____.

Гидролиз по катиону



Катион однозаряден:

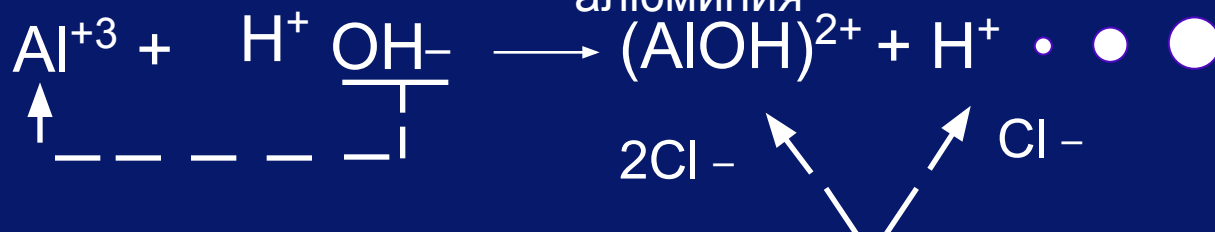


Среда кислая
pH<7

Катион многозаряден:



Гидроксохлорид
алюминия

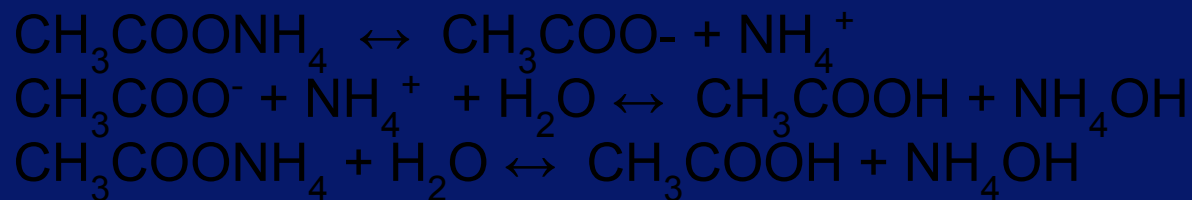


Среда
кислая
pH<7

3. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Они подвергаются гидролизу по катиону и по аниону одновременно.

К таким солям относятся: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN .

Реакция среды их растворов может быть нейтральной, слабо щелочной или слабо кислотной в зависимости константы диссоциации образующихся продуктов.



$K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})$, поэтому pH раствора = 7

4. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты не подвергаются гидролизу.

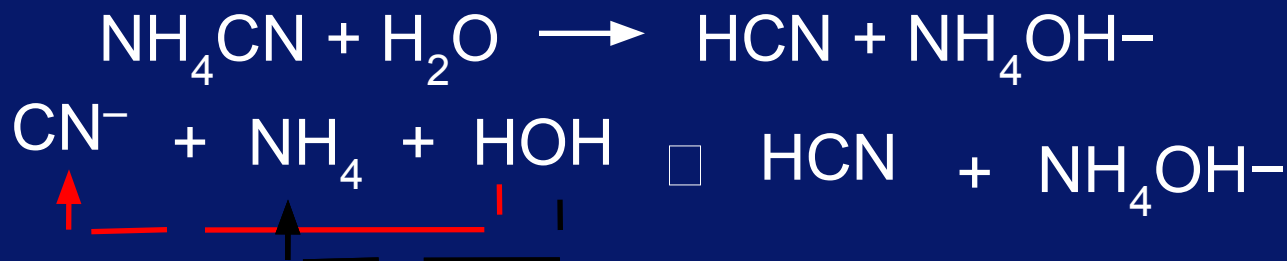
К таким солям относятся: [NaCl](#), K_2SO_4 , NaNO_3 .

Их растворы имеют нейтральную реакцию среды, $\text{pH} = 7$.

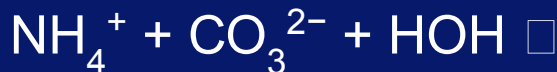
Окраска индикаторов в таких растворах не изменяется.

Гидролиз по катиону и аниону

Однозарядный катион и анион :



Однозарядный катион и многозарядный анион :



Многозарядный катион и однозарядный анион :



Задача 588. Вычислить константу гидролиза фторида калия, определить степень гидролиза этой соли в 0,01 М растворе и pH раствора.

Решение:

$$K(\text{HF}) = 6,6 \cdot 10^{-4}.$$

KF - соль сильного основания и слабой кислоты, поэтому гидролиз соли проходит по аниону:



Константа гидролиза соли определяется константой диссоциации образовавшейся кислоты HF и определяется по формуле:

$$K_{\Gamma} = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{HF})} = \frac{10^{-14}}{6,6 \cdot 10^{-4}} = 1,5 \cdot 10^{-11}.$$

Степень гидролиза соли определяется по формуле.

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-11}}{10^{-2}}} = 3,9 \cdot 10^{-5}.$$

Здесь K_{Γ} - константа гидролиза соли; h - степень гидролиза соли, показывает долю гидролизированных ионов.

Теперь рассчитаем концентрацию образовавшихся ионов OH^- :

Ответ: $K_{\Gamma} = 1,5 \cdot 10^{-11};$

$$h = 3,9 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{pH} = 7,59.$$

$$[\text{OH}^-] = C_M \cdot h = 10^{-2} \cdot 3,9 \cdot 10^{-5} = 3,9 \cdot 10^{-7};$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 3,9 \cdot 10^{-7} =$$

$$= 7 - \lg 3,9 = 7 - 0,59 = 6,41;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 6,41 = 7,59.$$

Задача 589. Вычислить константу гидролиза хлорида аммония, определить степень гидролиза этой соли в 0,01 М растворе и pH раствора.

Решение:

$$K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

NH_4Cl - соль слабого основания и сильной кислоты гидролизуеться по катиону:



$$K_r = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Константа гидролиза соли определяется константой диссоциации образовавшегося основания NH_4OH и определяется по формуле:

Степень гидролиза соли определяется по формуле:

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C_M}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 2,22 \cdot 10^{-5}.$$

Здесь K_r - константа гидролиза соли; h - степень гидролиза соли, показывает долю гидролизированных ионов.

Теперь рассчитаем концентрацию образовавшихся ионов H^+ :

$$[\text{H}^+] = h \cdot C_M = 2,22 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2} =$$

$$= 2,22 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,22 \cdot 10^{-7} =$$

$$= 7 - \lg 2,22 = 7 - 0,35 = 6,65.$$

Ответ: $K_r = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $h = 2,4 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 6,65$.



Благодарю за работу!