Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Сорокина О.В. **ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ ПО**

НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Утверждено библиотечным Советом МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), 2006 г.

Растворы

Дисперсные системы

В зависимости от размера частиц различают:

Взвеси r>100нм

Коллоидные растворы 1<r<100нм

Истинные Растворы < 1нм (10⁻⁹м)

Растворы – однородные системы переменного состава.

Энтальпия растворения

$$\Delta G^{\mathbf{m}} = \Delta H^{\mathbf{m}} - T \Delta S^{\mathbf{m}}$$

$$\Delta H^m = \Delta H_{\begin{subarray}{c} paзрушен.хим.связи \\ \hline 0 \end{subarray}} + \Delta H_{\begin{subarray}{c} \Gamma И ДР. (сольватации \\ \hline 0 \end{subarray}}$$

Растворы

в результате:

2. $\Delta H_{\text{разр.св}} \sim \Delta H_{\text{гидрат.}}$ $\Delta H^{\text{m}} \sim 0$ редко: NaCl, LiF, NiF $_2$

3. $\Delta H_{\text{разр.св.}} > |\Delta H_{\text{гидрат.}}|$ $\Delta H^{\text{m}} > 0;$ эндо: наиболее частый случай

Растворитель. Растворенное

вещество

Состав растворов

$$C_e = \frac{n_B}{V_{(p)}}$$
 моль/л (M) $C_{eq_B} = \frac{n_{eqB}}{V_{(p)}}$ моль/л (N)

$$C_{m_B} = \frac{n_B}{m_{s(p-pumens)}}$$
 моль/кг $\omega_e = \frac{m_B}{m_{(P)}}$ (б.р.,%)

$$X_{e} = \frac{n_{B}}{\sum n_{i}}; \sum n_{i} = n_{e} + n_{s}$$

Состав растворов

$$\omega_{e} = \frac{m_{B}}{m_{(P)}}$$
 (6.p.,%) $\rho_{P} = \frac{m_{(P)}}{V_{(P)}}$ (г/л; г/мл)

$$C_{e} = \frac{n_{B}}{V_{(p)}}$$
 (моль/л); $C_{e} = \frac{\omega_{B} \cdot \rho_{(P)}}{M_{B}}$ в г/л)

 $k_s^{\ t} = m_B^{\ }$, растворяющаяся в 100г $H_2^{\ }O$ C образованием насыщенного раствора при $t^0 C$

$$\omega_e = \frac{k_s}{k_s + 100}$$

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

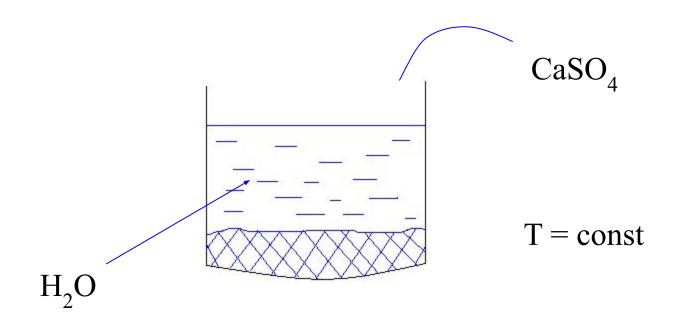
$$C_{eq} = rac{n_{eqB}}{V_{(p)}}$$

(моль/л), нормальность(н., N)

$$X_B = \frac{n_B}{\sum n_i};$$

мольная доля для газов совпад. с объемной долей

Растворимость



$$\begin{array}{c} \text{CaSO}_{4(P)} \rightleftarrows \text{ CaSO}_{4(T)} \\ \text{ [Ca}^{2+} + \text{SO}_{4-(P)}^{2-} \end{bmatrix}$$

Растворимость

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

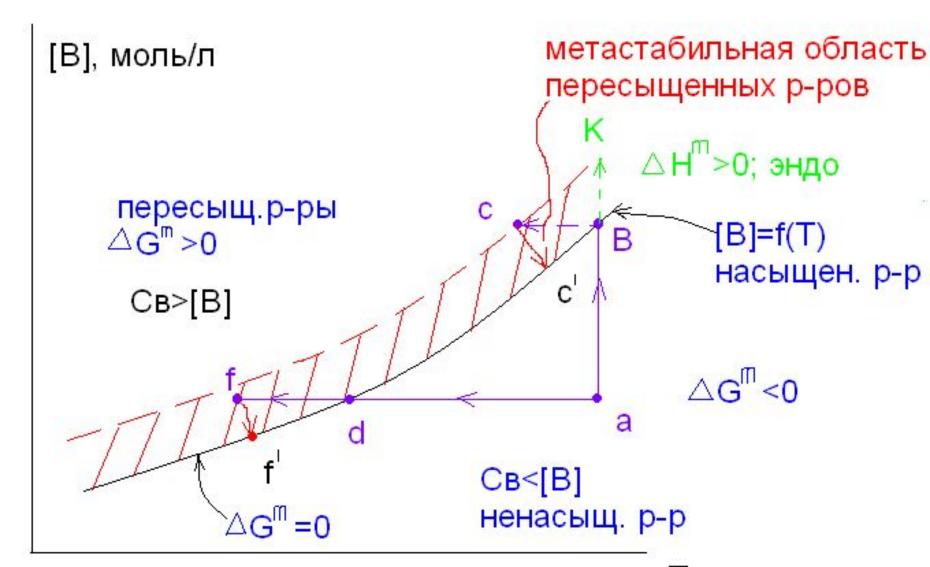
$$B_{(T)} \xrightarrow{\triangleright (p)}; \qquad B_{(r)} \qquad \xrightarrow{\triangleright (p)}$$

 ${\it Pacm вор и мость}$ — это концентрация вещества в его насыщенном растворе ($C_{\rm внасыш}$)=[B]

$$[B] = \frac{n_{B_{Hacыuq}}}{V_{(p)}}$$
 при данной температуре.

Растворы: разбавленные Св ≤ 0,1 моль/л концентрированные Св > 0,1 моль/л

ненасыщенные
$$C_B < [B]$$
 пересыщенные $C_B > [B]$

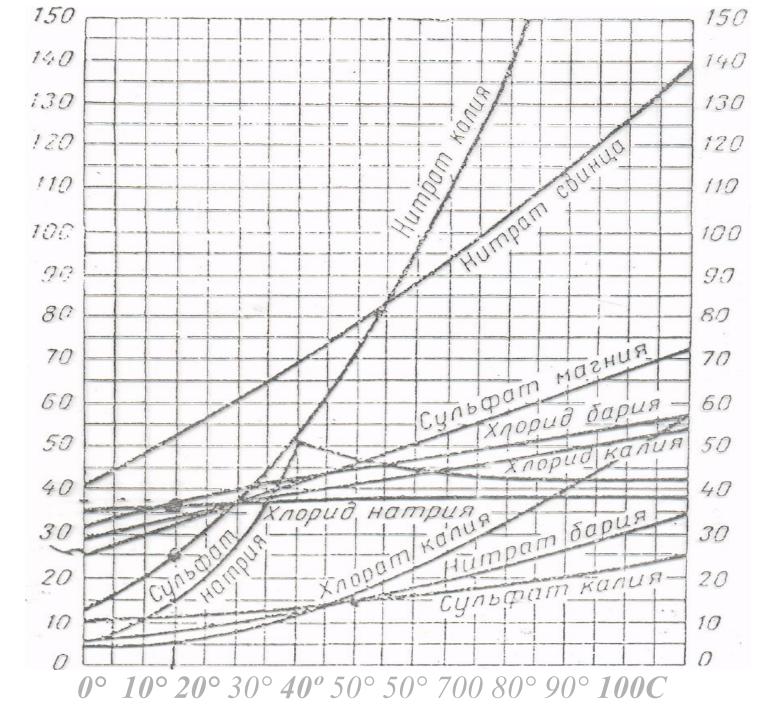


Τ

- I. Из ненасыщенного p-pa → в пересыщен. p-p
 - 1) $T \downarrow (a \rightarrow f)$
 - 2) испарение растворителя ($a \to K$)
- II. Из ненасыщенного → в насыщенный
 - 1) $T \downarrow (a \rightarrow d)$
 - 2) добавление растворенного вещества (а → В)
 - 3) или испарение растворителя
- III. Из пересыщенного → в насыщенный
 - 1) добавл. р-ренного вещества
 - 2) Различные механические воздействия

 $- \left| \begin{array}{c} c \rightarrow c / \\ f \rightarrow f / \end{array} \right|$

- IV. Из насыщенного → в ненасыщенный
 - 1) удалить кристаллы р-ренного вещества
 - 2) затем добавить растворитель



$$\Delta H^0_{\,\,_{\text{CM.}}} = \Delta H^0_{\,\,_{\text{разр. крист. реш.}}} + \Delta H^0_{\,\,_{\text{гидр. ионов}}}$$

$$\Delta H^0_{\text{разр.}} < \Delta H^0_{\text{гидр.}}$$
 $\Delta H^0_{\text{см.}} < 0$ I. Из ненасыщенного p-pa \rightarrow в пересыщен. p-p- повышать T II. Из ненасыщенный- повышать T $\Delta H^0_{\text{см.}} < 0 \text{ (экзо)}$ газы, NaOH, Li₂CO₃

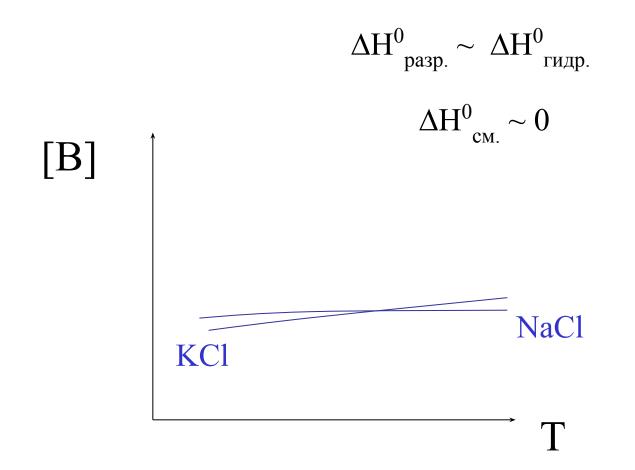
$$\Delta H^0_{\,\,{
m cm.}} = \Delta H^0_{\,\,{
m pазр.}\,\,{
m крист.}\,\,{
m peш.}} + \Delta H^0_{\,\,{
m гидр.}\,\,{
m ионов}}$$

$$\Delta H^0_{\text{разр.}} > \Delta H^0_{\text{гидр.}}$$
 (ЭНДОТЕРМ.)
$$\Delta H^0_{\text{см.}} > 0$$
[B]
$$\Delta H^0_{\text{см.}} > 0$$

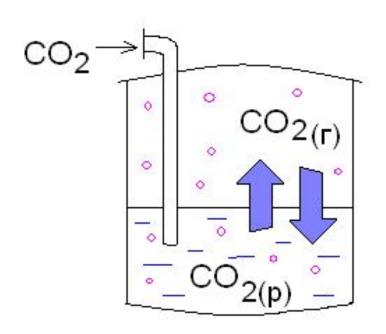
$$KNO_3$$
ЭНДО

 ${
m T}$

$$\Delta H^0_{\,\,_{\text{CM.}}} = \Delta H^0_{\,\,_{\text{разр. крист. реш.}}} + \Delta H^0_{\,\,_{\text{гидр. ионов}}}$$



Насыщенные растворы



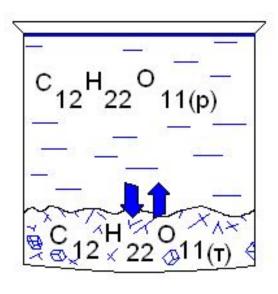
$$\begin{array}{c} CO_{2 (\Gamma) \xrightarrow{+} Q} \\ CO_{2(p)} \xrightarrow{+} Q \\ T \uparrow \leftarrow; T \downarrow \rightarrow \\ P \uparrow \rightarrow; P \downarrow \leftarrow \end{array}$$

$$k_s = \frac{m_B}{100 \varepsilon H_2 O}$$

В насыщенном растворе

$$\begin{vmatrix}
k^{0^{\circ}} = 0.24 \\
k^{25^{\circ}} = 0.14 \\
k^{50^{\circ}} = 0.08
\end{vmatrix} - \frac{m(z)CO_2}{100zH_2O}$$

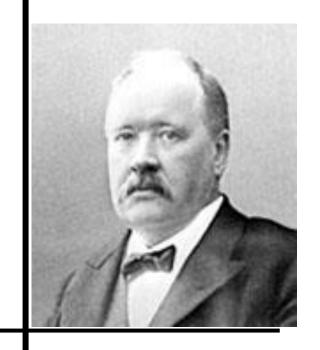
Насыщенные растворы



$$ext{сахар}_{(T)}$$
 $ext{ } ext{$\stackrel{}{\sim}$} ext{сахар}_{(p)} ext{-} ext{Q}$ $ext{ } ext{ } ext{$

$$k^{0^{\circ}} = 0.24$$
 $k^{25^{\circ}} = 0.41$
 $k^{50^{\circ}} = 0.83$
 $K^{100} = 4.87$
 $m(z)caxapa$
 $100zH_2O$

Шведский физико-химик, член Королевской шведской Академии Наук (с 1901). Родился в имении Вейк (близ Упсалы). Окончил Упсальский университет (1878). В 1881–1883 совершенствовал образование Физическом В институте Королевской шведской Академии Наук в Стокгольме. Основные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций. На основании своих исследований высказал идею об электролитической диссоциации. Впервые объяснил сущность температурной зависимости скорости реакций. Ввел понятие энергии активации__∆Е и вывел уравнение зависимости скорости фактора реакции частоты молекул столкновения температуры и ΔE , ставшее одним из основных в химической кинетике (уравнение Аррениуса). Нобелевская премия (1903).



Сванте Август *Аррениус*

(1859-1927)

- Основные положения учения Арениуса:
 - 1. По отношению к электрическому току вещества бывают: проводящие электрический ток (электролиты) не проводящие электрический ток (неэлектролиты)
 - 2. По степени электролитической диссоциации

3. Константа диссоциации электрол.

$$AB_{(p)} \stackrel{\rightleftharpoons}{=} A^{+}_{(p)} + B^{-}_{(p)}$$
 $K_{c} = K_{\partial uc} = \frac{[A^{+}][B^{-}]}{[AB]}$ $K_{\text{дисс}} > 10^{-1}$ -сильный электролит остальные — слабые

Степень диссоциации — отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул

$$\alpha = \frac{N_{\text{ouc}}}{N_{\text{oбщ}}} = \frac{n_{\text{ouc.}}}{n_{\text{oбщ}}} = \frac{C_{\text{ouc.}}}{C_{\text{oбщ.(ucx.)}}} = f(T, C); \ K_{\text{дис}} = f(T)$$

$$AB_{(p)} \longrightarrow A^{+}_{(p)} + B^{-}_{(p)}$$

исх. $C_{0} = 0$

дисс. $\alpha C_{0} = \alpha C_{0}$
 $\alpha C_{0} = \alpha C_{0}$

$$K_{\partial uc} = \frac{\alpha C_0 \cdot \alpha C_0}{C_0 (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} C_0$$

закон разбавления Оствальда

если
$$\alpha <<1$$
, $(1-\alpha)\sim 1$

тогда
$$K_{\text{дисс.}} \sim \alpha^2 C_0$$
; $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{C_0}}$ $(K_{\text{дисс.}} \leq 10^{-3})$

1. $T \uparrow \rightarrow ; \alpha_{\pi} \uparrow$ $C_{\text{AB}} \uparrow \rightarrow ; \alpha_{\pi} \downarrow$ $C_{\text{AB}} \downarrow \leftarrow ; \alpha_{\pi} \uparrow$ $C_{\text{AB}} \downarrow \leftarrow ; \alpha_{\pi} \uparrow$ $C_{\text{A}} \uparrow \leftarrow ; \alpha_{\pi} \downarrow$ $C_{\text{A}} \uparrow \leftarrow ; \alpha_{\pi} \downarrow$ $C_{\text{A}} \uparrow \leftarrow ; \alpha_{\pi} \uparrow$ $C_{\text{A}} \uparrow \leftarrow ; \alpha_{\pi} \uparrow$ $C_{\text{A}} \uparrow \leftarrow ; \alpha_{\pi} \uparrow$

Если
$$\alpha_{\text{дисс.}} = 1(100\%)$$
 — электролит сильный $0 < \alpha_{\text{дисс.}} < 1$ — электролит слабый $\alpha_{\text{дисс.}} < 1$ — электролит слабый $\alpha_{\text{дисс.}} < 1$ — еэлектролит слабый $\alpha_{\text{дисс.}} < 1$ — неэлектролит

$$Na_2SO_4 \stackrel{\text{H}_2O}{=} 2Na^+ + SO_4^{2-}$$
 ($\alpha = 100\%$) электролит сильный

4
$$HgCl_2$$
 $\#gCl^+ + Cl^-$ ($\alpha < 100\%$) электролит слабый

$$\alpha_{\partial} = \frac{n_{\partial ucc.s}}{n_{0s}} = \frac{C_{\partial ucc.}}{C_{0s}}$$

Слабые электролиты

Гидроксиды:

$NH_3 \cdot H_2O$	$NH_1^++OH_2$
Be(OH),	BeÖH ⁺ +OH⁻
$Fe(OH)_2^2$	FeOH++OH-
$Zn(OH)_{2}$	\mathbb{Z} nOH $^+$ +OH $^-$
$Zn(OH)^{4}$	$\mathbb{Z}n^{2+}+OH^{-}$

и гидроксокомплексы

$$[Al(OH)_4]^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + OH^-$$

$$[Be(OH)_3]^- \rightleftharpoons Be(OH)_2 + OH^-$$

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons [Zn(OH)_3]^- + OH^-$$

$$[Zn(OH)_3]^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + OH^-$$

$$[Be(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons [Be(OH)_3]^- + OH^-$$

Слабые электролиты

$$B = N_2, O_2$$
 $B_{(p)}$ $B = N_2, O_2$ $B = N_2,$

$$\partial$$
ля газов $\Delta H^0_{\text{разр.}} \sim 0$ (ЭКЗО)
$$\Delta H^0_{\text{см.}} \sim \Delta H^0_{\text{гидр.}} < 0$$

Сильные электролиты

$$Na_2SO_{4(TB)} =$$

$$\Delta H^{0}_{cm.} = \Delta H^{0}_{pазр. крист. pew} + \Delta H^{0}_{гидрат. ионов}$$

Произведение растворимости

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

BaSO_{4(T)}
$$\Rightarrow a^{2+}$$
 + SO_{4 (p)}

гетерогенное равновесие, фазовое равновесие

$$Kc = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = \Pi PBaSO_4$$

 $\Pi P BaSO_4 = f(T)$

Дано:
ПР
$$BaSO_4 \sim 1,8 \cdot 10^{-10}$$

 $[Ba^{2+}] - ?$
 $[SO_4^{\ 2-}] - ?$
 $LBaSO_4 - ?$

$$[Ba^{2+}]=[SO_4^{\ 2-}]$$
 $[Ba^{2+}]^2=\Pi P_{BaSO4}$
 $[Ba^{2+}]=[SO_4^{\ 2-}]=$

$$\sqrt{\Pi P_{BaSO_4}}=\sqrt{1.8\cdot 10^{-10}}=$$
 $=1.3\cdot 10^{-5}$ моль / $\pi=L$

Произведение растворимости

 $Ag_2S_{(T)} \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{2-}_{(p)} + S^{2-}_{(p)}$ $\Pi P_{Ag2S} = 4L^3; [S^{2-}] = L =$

 $\sqrt[3]{\frac{\Pi P_{Ag_2S}}{\Lambda}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-52}}{\Lambda}} \approx 0.8 \cdot 10^{-17}$ моль / л

CuS
$$Ag_2S$$
 Sb_2S_3 $\Pi P 10^{-36}$ 10^{-52} 10^{-60} S^2 10^{-18}

$$CuS_{(T)} \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}_{(p)}$$

$$IIP_{CuS} = [Cu^{2+}][S^{2-}] = L^{2}$$

$$[S^{2-}] = L = \sqrt{\Pi}P_{CuS} = 10^{-18} \text{ моль/л}$$

$$Sb_{2}S_{3(T)} = 2Sb^{3+}_{(p)} + 3S^{2-}_{(p)}$$

$$L = 2L = 3L$$

$$\Pi P_{Sb2S3} = [Sb^{3+}]^{2}[S^{2-}]^{3} = (2L)^{2}(3L)^{3} = 108L^{5};$$

$$[S^{2-}] = 3\sqrt[5]{\frac{\Pi}{108}} = 3\sqrt[5]{\frac{10^{-60}}{108}} \approx 9 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

Произведение растворимости

$$Ag_{2}CO \xrightarrow{S^{2-}} Ag_{2}S$$

$$\Pi P_{B} = 10^{-13} \quad 10^{-52}$$

$$C_{Ag+}^{2}$$
 C_{S}^{2} $\geq \Pi P_{Ag2S}$
 $Ag_{2}CO_{3(T)}$ $2Ag_{\overline{(p)}}^{+}$ $+CO_{3}^{2}$ $+CO_{3(p)}$
 $4L^{2}$ $L=\Pi P_{Ag2CO3}^{-}$ $=4L^{3}$
 L_{Ag2CO3}^{-} $=\sqrt[3]{\frac{\Pi P}{4}}=\sqrt[3]{\frac{10^{-13}}{4}}\approx 3\cdot 10^{-5}$
 C_{Ag+}^{-} $=2L\approx 6\cdot 10^{-5}$ моль/л
 C_{S}^{2} $=\frac{\Pi P_{Ag_{2}S}}{C^{2}}=\frac{10^{-52}}{36\cdot 10^{-10}}\approx 10^{-43}$ моль/л

$$C_{Ag+}^{2} \cdot C_{CO_{3}^{2}} \geq \Pi P_{Ag_{2}CO_{3}} = 10^{-13}$$

$$Ag_{2}S_{(T)} \underbrace{2Ag^{+}_{(p)} + S^{2-}_{(p)}}_{4L^{2} \cdot L} = \Pi P_{Ag_{2}S} = 4L^{3};$$

$$L = \sqrt[3]{\frac{\Pi P_{Ag_{2}S}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-52}}{4}} = 8 \cdot 10^{-18}$$

$$C_{Ag+} = 2L = 1.6 \cdot 10^{-17}$$

$$C_{CO_{3}^{2-}} \geq \frac{\Pi P_{Ag_{2}CO_{3}}}{(1.6 \cdot 10^{-17})^{2}} = \frac{10^{-13}}{10^{-34}} = 10^{21} \text{ моль / л}$$

Смещение ионных равновесий малорастворимых веществ

PbCl_{2(T)}
$$\Rightarrow$$
 Pb²⁺_(p) +2Cl⁻_(p) $\prod_{PbCl2} = 1,7\cdot10^{-5}$ (25°C) [Pb²⁺][Cl⁻]²=1,7·10⁻⁵ (25°C)

Влияние одноименных ионов

$$PbCl_{2(T)} \stackrel{\Rightarrow}{=} Pb^{2+}_{(p)} + 2Cl_{(p)}^{-}$$

1.) NaCl = Na⁺_(p) + Cl⁻_(p)

$$C_{Cl}^{-}; C_{Pb}^{-2+} \downarrow L = [Pb^{2+}]' \downarrow$$

Новое равновесие
$$([Pb^{2+}]')([Cl^-]')\cdot 2 = \prod_{b \in L_2} P_{bCl_2}$$

$$Pb(NO_{3})_{2} = Pb^{2+}_{(p)} + 2NO_{3(p)}^{-}$$

$$C_{Pb}^{2+} \uparrow ; C_{Cl}^{-} \downarrow \qquad L = \frac{1}{2} [Cl^{-}]^{2}$$

Влияние одноименных ионов

$$PbCl_{2(T)} = Pb^{2+}_{(p)} + 2Cl_{(p)}^{-}$$

2.) Введем S²⁻ - ионы (Na₂S)

$$\Pi P_{PbS} = 8,7 \cdot 10^{-29}$$
 осадок $PbCl_2$ растворяется, переходя в тв. PbS $C Pb^{2+}$; равнов. —— (растворение $PbCl_2$)

добавим p-p $NaNO_3 = Na^+_{(p)} + NO_3^-_{(p)}$ исходное равновесие не смещается

Условие выпадения осадка

$$nA^{m^+}_{(p)} + mB^{n\text{-}}_{(p)} \quad \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\$$

$$C^n(A^{m+})\cdot C^m(B^{n-}) \ge \prod PA_nB_m(\downarrow)$$

$$Ca(NO_3)_2 = Ca^{2+} + 2NO_3^{-}$$

 $Na_2CO_3 = 2Na^{+}_{(p)} + CO_3^{2-}_{(p)}$

$$V_1 = V_2$$
 Ca^{2+} $+CO_3^{2-}$ $Ca^{(p)}$

$$\Pi P CaCO_3 = 4,4 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{C_{0Ca(NO_3)_2}}{2} \cdot \frac{C_{0Na_2CO_3}}{2} = \frac{0.1 \cdot 10^{-5}}{4} = 2.5 \cdot 10^{-7} > \Pi P, \rightarrow BBIN. \ ocadok$$

$$C_0 \text{Ca(NO}_3)_2 = 0.1 \text{ моль/л}$$

 $C_0 \text{Na}_2 \text{CO}_3 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

$$>$$
 ПР, \rightarrow вып. осадок

Условие выпадения осадка

$$\Pi PAg_2SO_4 = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

a) C
$$_{Ag^{+}} = 10^{-2}$$
 моль/л $C_{SO4}^{2} = 10^{-3}$ моль/л

б)
$$C_{Ag^{+}}^{}=10^{\text{--}2}$$
 моль/л $C_{SO4}^{}=10^{\text{--}1}$ моль/л

$$Ag_2SO_4 \downarrow = ?$$

$$Ag_2SO_{4(T)} \implies 2Ag_{(p)}^+ + SO_{4(p)}^{2-}$$

$$\Pi P = [Ag^+]^2 . [SO_4^{2-}] = 10^{-6}$$

a)
$$C^2_{Ag^+} \cdot C_{SO_4^{2-}} = (10^{-2})^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-7} < \Pi P$$

δ)
$$C^{2}_{Ag^{+}} \cdot C_{SO_{4}^{2}} = (10^{-2})^{2} \cdot 10^{-1} =$$

= $10^{-5} \ge \Pi P$
 $Ag_{2}SO_{4} ↓$

Предсказать возможные направления превращений

$$(k_s = 13,2 \text{ r}/100\text{rH}_2\text{O})$$

Идеальные растворы – растворы, образованные данным веществом, находящимся в одном и том же с раствором агрегатном состоянии, без изменения объема и без изменения энтальпии в процессе растворения

$$\Delta V^m = 0; \Delta H^m = 0;$$

степень диссоциации — отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{C_{\text{oucc.}}}{C_{\text{obw.}}}$$

Произведение растворимости — произведение равновесных концентраций ионов малорастворимых электролитов в их насыщенном растворе.

Протолитические равновесия

- Кислота источник (донор) протонов
- Основание приемник (акцептор) протонов
- Протолиз перенос протонов от одной частицы к другой в растворе (перенос протонов между частицами растворителя и растворенного вещества).
- Сравните с определениями кислоты и основания по Аррениусу

Протолитические (кислотно-основные)

равновесия

Протолитические (кислотно-основные)

равновесия H_{2}^{+} H_{2}^{+} H_{2}^{-} H_{2}^{-} H_{3}^{-} H_{2}^{-} H_{2}^{-} H_{3}^{-} H_{2}^{-} H_{2

Автопротолиз, не только в воде, но в любых чистых протонсодержащих растворителях. Амфолиты-вещества, способные и отдавать, и принимать протоны.

$$\begin{array}{c}
H^{+} \\
HNO_{3} + HNO_{3} \\
Oc_{2} \\
KT_{1}
\end{array}$$

нитрат-ион

катион нитрония

ониевые катионы $(H^+ \cdot H_2O) (H^+ \cdot NH_3)$

катионы: оксония

аммония

Протолитические (кислотно-основные) равновесия

$$C_{2}H_{5}OH + C_{2}H_{5}OH \xrightarrow{\text{KT}_{2}} C_{2}H_{5}O^{-} + C_{2}H_{5}OH_{2}^{+}$$

$$K_{c} = \frac{[C_{2}H_{5}O^{-}][C_{2}H_{5}OH_{2}^{+}]}{[C_{2}H_{5}OH]^{2} \approx nocm.}$$

$$Ks_{C_2H_5OH} = [C_2H_5O^-] \cdot [C_2H_5OH_2^+] = f(T)$$

константа автопротолиза:

ионное произведение растворителя (этанола)

равновесия

$$H_{2}^{+}O + H_{2}O + H_{3}O^{+}$$

$$K_B = [H_3 O^+] \cdot [OH^-] = f(T) = 10^{-14} (25^0)$$

ионное произведение воды

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{Ke}$$

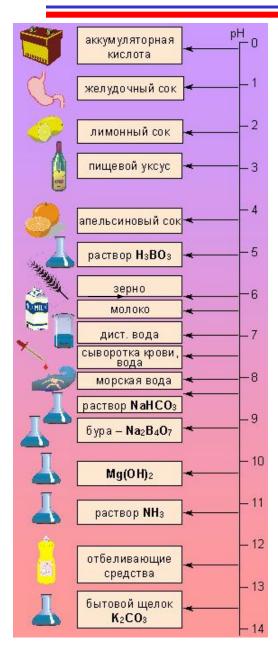
$$K_{\theta}$$
 10⁻¹⁴ K_{θ} 10⁻¹² t , ${}^{0}C$ 25 t , ${}^{0}C$ 80

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sim 10^{-6}$$

Водородный показатель рН

$$pH = -lg[H_3O^+]$$
 $pOH = -lg[OH^-]$
 $pH = 1 \div 13$
 $m.\kappa.$ $K_B = [H_3O^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} (25^0C)$
 $\frac{B}{(H_3O^+)} = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$
 $pH = 7; pOH = 7$

Водородный показатель рН



Кислые растворы:
$$pH = 1 \div 7$$

$$[\mathrm{H_3O^+}] > 10^{-7} : 10^{-6} \div 10^{-1}$$
 моль/л

Если
$$[H_3O^+] > 10^{-1}$$
, то $K_B \neq 10^{-14} \neq \text{const}$
 $pH = 0$ и меньше – нет смысла

Щелочные растворы:
$$pH = 7 \div 13$$

$$[H_3O^+] < 10^{-7} \div 10^{-8} \div 10^{-13} \text{ моль/л}$$
 $[OH^-] > 10^{-7} \qquad 10^{-5} \div 10^{-1}; pH = 7 \div 13$

Если
$$[OH^-] > 10^{-1}$$
 моль/л, $K_B \neq const$ $pH = 14$ и больше – нет смысла

Окраска индикаторов

индикатор		среда	
	pН	щелочная	кислотная
лакмус	7	синий	красный
метилоранж	4	желтый	красный
фенолфталеин	8	малиновый	бесцветный
универсальн		синий → зеленый → желтый →красный	

равновесия

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

$$H_3O^+$$

$$K_B = [H_3O^+][OH^-]$$

$$[H_3O^+] > 10^{-7}$$

 $[OH^-] < 10^{-7}$

Сильные кислоты

$$HCl_{(p)}^{H2O} = H^{+}_{(p)} + Cl^{-}_{(p)}$$

$$H_{2}SO_{4(p)}^{H2O} = 2H^{+}_{(p)} + SO_{4(p)}^{2-}_{(p)}$$

Водородный показатель рН

Лайнус Полинга 1994) Полинга 1994) Полинга 1994) Полинга 1994)

Американский ученый. Внес кислота сильная большой вклад в исследова природы химической связи, $\binom{4}{m-n} = \binom{1}{m}$ кислота слабая разработал метод валент связей, теорию резонанса. 3 м ≤ п кисл 1954г. За «йсследование природы химической связи» получил Нобелевскую премию. В 1962г. Нобелевская премия мира.

Водородный показатель рН

П Сильные кислоты

$$H^+$$

$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$$

Дано

:
$$pH = ?$$
 $C_0HCl = 0,1$ моль/л

$$[H_3O+] - ?$$

$$pH = -lg[H_3O^+] =$$

= $-lgC_0HCl = -lg1 \cdot 10^{-1} = 1$

$$[H_3O^+] = C_0HCl = 0,1$$
моль/д

Кислоты

$$2H^{+}$$

$$H_{2}SO_{4} + 2H_{2}O = SO_{4}^{2-} + 2H_{3}O^{+}$$

$$[H_{3}O^{+}] = 2C_{0}H_{2}SO_{4}$$

$$pH = -lg[H_{3}O^{+}] = -lg2C_{0}H_{2}SO_{4}$$

$$H^{+}$$
 $HSO_{4}^{-} + H_{2}O = SO_{4}^{2-} + H_{3}O^{+}$
 $pH = -lg[H_{3}O^{+}] = -lgC_{0}HSO_{4}^{-}$

равновесия

Для слабых кислот НА

$$HA + H_2O$$
 $A + H_3O^+$; Кк - константа кислотности

$$K_K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} pprox \frac{[H_3O^+]^2}{C_{_{0HA}}} = \frac{[A^-]^2}{C_{_{0HA}}} = f(t)$$
 α - степень протолиза

т.к. [A-] = [H₃O+]; [HA] =
$$C_0$$
 - $\alpha C_0 \sim C_0$ НА для $\alpha <<1$ при Кк $< 10^{-3}$

$$K_{K} = rac{oldsymbol{lpha}^{2} {_{0}C_{0_{KM}}}}{1-oldsymbol{lpha}} \qquad \qquad lpha_{\mathit{HA}} = rac{[H_{3}O^{^{+}}]}{C_{0\mathit{HA}}} = rac{[A^{^{-}}]}{C_{0\mathit{HA}}} pprox \sqrt{rac{\mathit{K\kappa}}{C_{0\mathit{HA}}}} \$$
если $\mathsf{K\kappa} > 10^{-3}$

Кислоты

$$H_{3}^{+}PO_{4} + H_{2}O$$
 $\rightarrow H_{2}PO_{4}^{-} + H_{3}O^{+}$ $K_{K} = 7,5 \cdot 10^{-3}$
 $H_{2}^{+}PO_{4}^{-} + H_{2}O$ $\rightarrow HPO_{4}^{-2} + H_{3}O^{+}$ $K_{K} = 6,3 \cdot 10^{-8}$
 $H_{2}^{+}PO_{4}^{-2} + H_{2}O$ $\rightarrow PO_{4}^{-3} + H_{3}O^{+}$ $K_{K} = 2, \cdot 10^{-13}$

$$\alpha_1 >> \alpha_2 >> \alpha_3$$

Кислоты

$$[Al(H_{2}O)_{6}]^{3+} + H_{2}O \implies [Al(H_{2}O)_{5}(OH)]^{2+} + H_{3}O^{+}$$

$$H^{+}$$

$$H^{+}$$
 H^{+} $K\kappa = 7,3\cdot10^{-6}$ $K\kappa = 7,3\cdot10^{-6}$

Основания

$$NaOH = Na^{+} + OH^{-}$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_0 \text{NaOH}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_0 \text{NaOH}$$

$$Ba(OH)_2 = Ba^{2+} + 2OH^{-}$$

$$pOH = -lg2C_0Ba(OH)_2$$

Основания

$$H_2^+$$
 H_2^+ H_2^+ H_2^+ H_2^+ H_2^+ H_2^+ $H_2^ H_2^ H_2^$

$$K_O = \frac{Ke}{K\kappa_{NH^{+}_4}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_o = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{\sim C_{NH_3 \cdot H_2O}} = \frac{[OH^-]^2}{\sim C_{0NH_3 \cdot H_2O}}$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{Ko \cdot C_{0NH_3 \cdot H_2O}};$$

$$pOH=-lg[OH^-]=-lg\sqrt{Ko\cdot C_{0och.}}$$

Амфолиты

$$K_{\kappa}(HPO_{4}^{2-}/PO_{4}^{3-})=2,2\cdot 10^{-13}$$

$$H^{+} \qquad H^{+}$$

$$(1) \qquad HPO_{4}^{2-}+H_{2}O \Rightarrow H_{2}PO_{4}^{-}+OH^{-} \qquad (Ko)$$

$$(2) \qquad HPO_{4}^{2-}+H_{2}O \Rightarrow PO_{4}^{3-}+H_{3}O^{+} \qquad (K\kappa)$$

$$K_{O} = \frac{Ke}{K\kappa_{H_{2}PO_{4}}} = \frac{10^{-14}}{6.3\cdot 10^{-8}} = 1.3\cdot 10^{-7}$$

$$Ko(1) = \frac{[A^{-}][OH^{-}]}{C_{0}} > K\kappa(2)$$

$$pOH = -\lg \sqrt{\kappa_{O} \cdot C_{0HPO_{4}^{2-}}} \qquad pH = -\lg \sqrt{K_{K1}K_{K2}}$$

Шкала кислотности

кислота	сопряж. основ.	Кк
H_3O^+	H_2O	Сильн. к-ты
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	7.52.10-3
CH ₃ COOH	$CH_3^2COO^-$	1.75.10-5
$Al^{3+}H_2O$	$AlOH^{2+}$	$7.25 \cdot 10^{-6}$
H_2CO_3	HCO_3^-	4.45.10-7
H,S	HS-	8.90.10-8
$H_2 PO_4^{2-}$	$\mathrm{HPO_4}^{2-}$	6.34.10-8
$\tilde{N}H_{4}^{\vec{1}}$	$NH_3 \cdot H_2 O$	5.59·10 ⁻¹⁰
HCN	$\tilde{\text{CN}}^{-2}$	4.93.10-10
HCO ₃ -	CO_3^{2-}	5.61·10 ⁻¹¹
$HPO_4^{\frac{7}{2}}$	PO_4^{3}	2.20-10-13
H ₂ O	OH-	Сильн. основан.

равновесия

Рост степени протолиза анионов (ряд основности)

Увеличение констант основности

$$F^- < NO_2^- < HCO_3^- < SO_3^{2-} < HPO_4^{2-} < CN^- < CO_3^{2-} < PO_4^{3-} < S^{2-}$$

$$\alpha = 1 \div 2\%$$

$$\alpha = 80 - 90 \%$$

Рост степени протолиза катионов

(ряд кислотности)

Увеличение констант кислотности

$$Mg^{2+}\!<\!NH_4^{+}\!<\!Zn^{2+}\!<\!Cu^{2+}\!<\!Fe^{2+}\!<\!Al^{3+}\!<\!Cr^{3+}\!<\!Fe^{3+}$$

$$\alpha = 1 \div 2\%$$

$$\alpha = 30 \%$$

равновесия

 α_{HA} при разбавлении

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_{0HCN}} = \frac{[CN^-]}{C_{0HCN}}$$

$$K_k = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{\alpha \cdot C_0(\alpha \cdot C_0 + 10^{-7})}{C_0(1-\alpha)}$$

$$K_K (1-\alpha) = \alpha^2 C_0 + 10^{-7} \alpha$$

$$K_K = \alpha^2 C_0 + \alpha(10^{-7} + K_K)$$

$$\lim_{C_0 \to 0} \alpha = \frac{K_K}{K_K + 10^{-7}}$$

если $K\kappa > 10^{-7} \lim \alpha = 1$ если $K\kappa < 10^{-7} \lim \alpha \neq 1$

$$\lim \alpha_{HCN} = \frac{4.9 \cdot 10^{-10}}{4.9 \cdot 10^{-10} + 10^{-7}} = 10^{-3}$$

$$H^{+} \longrightarrow H^{+}$$

$$HCN + H_{2}O \Longrightarrow CN + H_{3}O^{+}$$

$$K_{\kappa} HCN = 4.9 \cdot 10^{-10}$$

$$H_2^+ O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

равновесия

Для слабых оснований А-

$$A^{-} + H_{2}O$$
 $+HA + OH^{-}$

константа основности

$$K_{O} = \frac{[HA][OH^{-}]}{[A^{-}]} \approx \frac{[OH^{-}]^{2}}{C_{0A^{-}}} = \frac{[HA]^{2}}{C_{0A^{-}}} = f(t)$$

$$K_{O} = \frac{\alpha^{2}C_{0}}{(1-\alpha)} \qquad \text{т.к. [HA]} = [OH^{-}], \text{ a[A^{-}]} = C_{0}\text{-}\alpha C_{0} \approx C_{0}\text{A}^{-} \text{ для }\alpha \text{<<}1$$

$$\alpha_{A^{-}} = \frac{[OH^{-}]}{C_{0A^{-}}} = \frac{[HA]}{C_{0A^{-}}} \cong \sqrt{\frac{Ko}{C_{0A^{-}}}}$$

$$K_{KHA} \cdot K_{OA^{-}} = \frac{[A^{-}][H_{3}O^{+}]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^{-}]}{[A^{-}]} = [H_{3}O^{+}][OH^{-}] = K_{B}$$

равновесия

$$CH_3\overrightarrow{COOH} + H_2O$$
 $\longrightarrow H^+$ H^+ H^+ H^+ H^+ H^+ $H_3\overrightarrow{OOO} + H_3O^+$

Дано:
$$PH = -lg[H_3O^+]$$

$$K_K CH_3COOH = 1,75 \cdot 10^{-5} (25^0C)$$

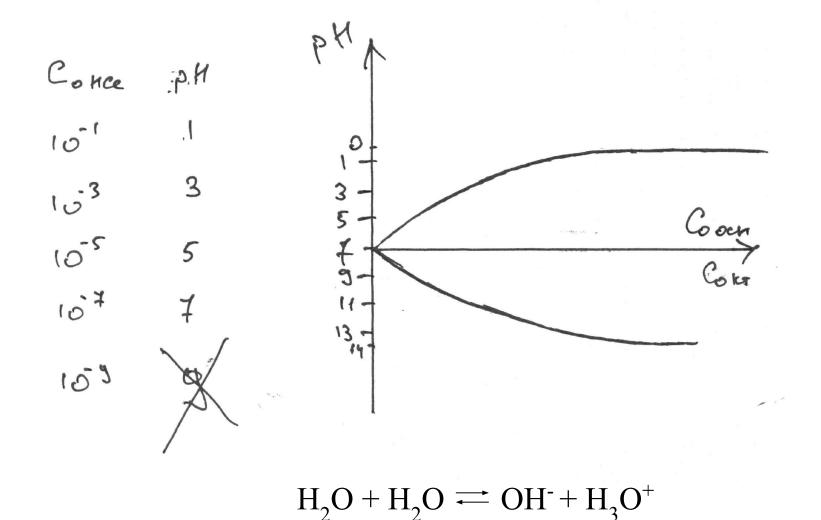
$$K_K CH_3COO-] - ?$$

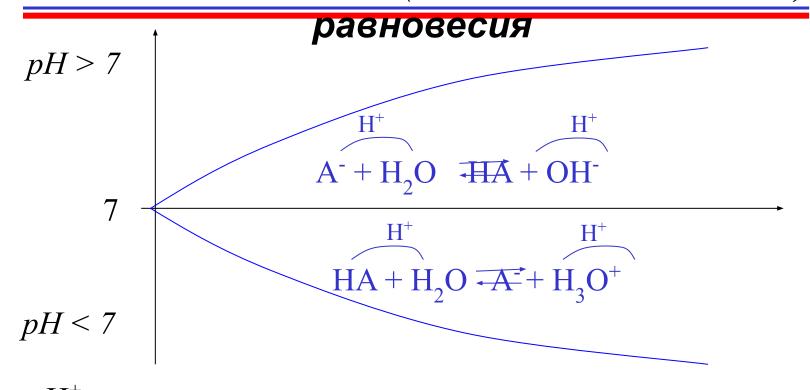
$$\alpha CH_3COOH = ?$$

$$\frac{[CH_3COO][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \approx K_K$$

$$\begin{aligned} \text{pH=-lg} \left[H_3 O^+ \right] &\cong -\text{lg} \sqrt{K\kappa \cdot C_{0\kappa m}} \\ \text{pH=-lg} \sqrt{K\kappa \cdot C_{0\kappa m}} &= -\text{lg} \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = -\text{lg} 1.3 \cdot 10^{-3} = 2.9 \\ \left[H_3 O^+ \right] &= \left[\text{CH}_3 \text{COO}^- \right] &= \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1.3 \cdot 10^{-3} \, \text{моль} / \, \pi \\ \alpha_{\text{CH3COOH}} &= \frac{\left[C H_3 C O O^- \right]}{C_{0\kappa m}} = \frac{1.3 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1.3 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Водородный показатель $p\mathcal{H}$





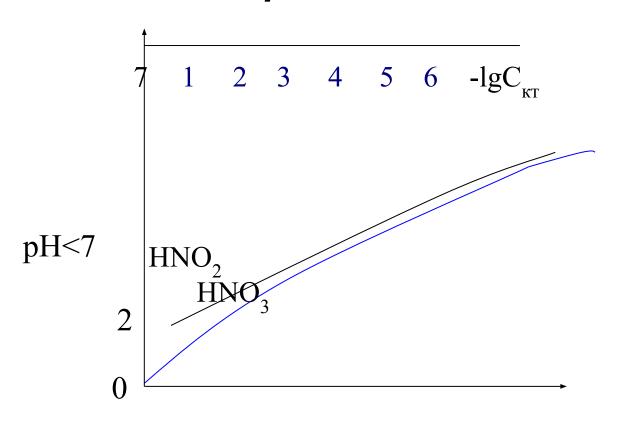
1.
$$HNO_3 + H_2O = NO_3^- + H_3O^+$$

2.
$$HNO_2^- + H_2O$$
 $NO_2^- + H_3O^+$

$$pH_1 = -lgC \text{ HNO3}$$

$$pH_2 = -\frac{1}{2} \lg K \kappa - \frac{1}{2} \lg C_{HNO2}$$

равновесия

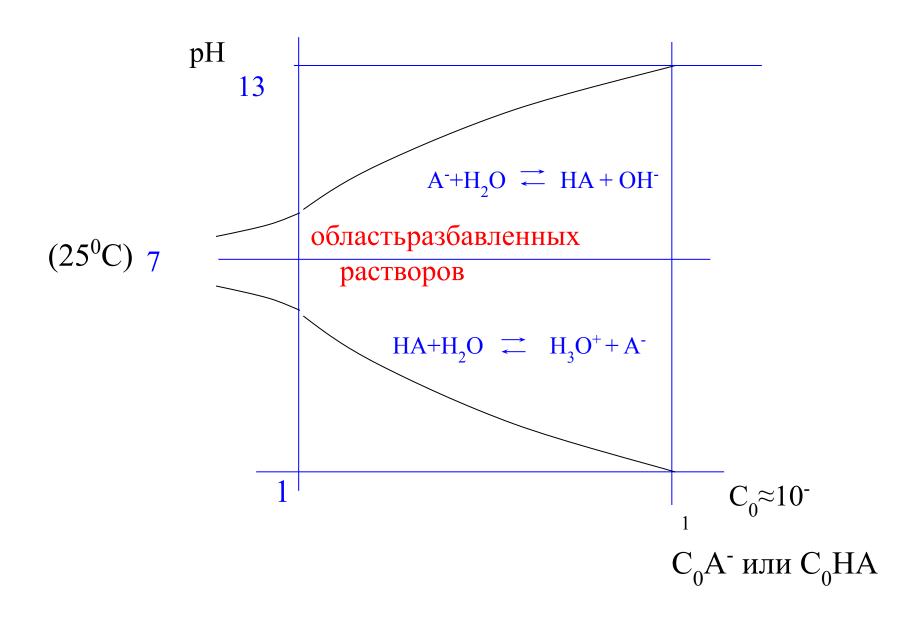


Растворы

Сольволиз — хим. реакция вещества с протонсодержащим растворителем, приводящая к изменению концентрации ионов растворителя

Гидролиз — хим. реакция между бинарным соединением или солью с водой, приводящая к изменению концентрации OH^- и H_3O^+ - ионов (изменение pH pacmsopa)

Растворы



I. необратимый

A) галогениды неметаллов $SiCl_4$, NF_3 , PBr_5 , PCl_3O и металлов d-элементов $TiCl_4$, WCl_6 (в высоких степенях окисления)

$$SiCl_{4(x)} + 4H_{2}O = H_{4}SiO_{4(T)} + 4HCl$$

$$SiO_{2} \cdot nH_{2}O)$$

$$H^{+}$$

$$HCl + H_{2}O = Cl^{-} + H_{3}O^{+}$$

$$PH << 7$$

$$H_{4}SiO_{4(T)} + H_{2}O \rightleftharpoons H_{3}SiO_{4}^{-} + H_{3}O^{+}$$

Б) карбиды, фосфиды и нитриды s- элементов CaC_2 , Li_3N , Mg_3N_2 , Mg_3P_2

$${}^{\delta +} M g_{3} N_{2} + 8 H_{2} O = 2 N H_{3} \cdot H_{2} O + 3 M g (O H)_{2} \downarrow$$

$$Mg(OH)_{2(T)} \longrightarrow Mg^{2+} + 2OH^{-}$$

$$Mg_3P_2+6H_2O = 2PH_3\uparrow +3Mg(OH)_{2(T)}$$
 $Mg(OH)_{2(T)}Mg^{2+}_{(p)}+2OH_{(p)}^{-}$
 $x/_2$
 x
 $[Mg^{2+}][OH^-]^2 \approx 10^{-12} = \Pi P Mg(OH)_2$
 $x/_2$
 x
 $\frac{[OH^-]^3}{2} = \Pi P_{Mg(OH)2} \approx 10^{-12}$
 $[OH^-] = \sqrt[3]{2\Pi P_{Mg(OH)_2}} = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-12}} \approx 10^{-4} \text{ моль / л}$
 $pOH = -lg[OH^-] = -lg10^{-4} = 4$
 $pH = 14 - pOH = 14 - 4 = 10$

B) некоторые соли: Al_2S_3 , $Al_2(CO_3)_3$ и т.д.

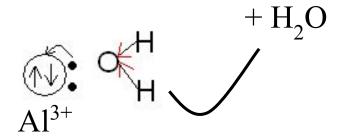
$$2A1 + 3S = Al_2S_3$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Г) гидролиз солей, образующих при диссоциации катионные кислоты

Катионные кислоты: NH_4^+ , $[Al(H_2O)_6]_{3+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ и т.д.

дон-акц.



$$NH_{4}Cl = NH_{4}^{+}_{(p)} + Cl_{(p)}^{-}$$

$$Cl^{-} + H_{2}O \neq$$

$$MH_{4}^{+}_{(p)} + 2H_{2}O \rightleftharpoons NH_{3} \cdot H_{2}O + H_{3}O^{+}$$

$$pH < 7$$

$$KK NH_{4}^{+} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

Be(NO₃)₂ + H₂O = Be²⁺·H₂O + 2NO₃⁻

$$NO_3^{-} + H_2O \neq \underbrace{H^+}_{Be^{2+}\cdot H_2O + H_2O} \stackrel{H^+}{\rightleftharpoons} \underbrace{BeOH^+ + H_3O^+}_{BeOH^+ + H_3O^+}$$

$$II.$$
 обратимый
$$\mathrm{KNO_2} = \mathrm{K^+_{(p)}} + \mathrm{NO_2^-_{(p)}}$$
 $\mathrm{K^+_{(p)}} + \mathrm{H_2O} \neq \mathrm{H^+_{2O}} + \mathrm{HNO_2^-} = \mathrm{OH^-} + \mathrm{HNO_2};$
$$\frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{C_{0KNO_2}} = Ko = \frac{K_B}{K\kappa}$$

$$[OH^-] \approx \sqrt{Ko \cdot C_{0KNO_2}} = \sqrt{\frac{K6 \cdot C_{0KNO_2}}{K\kappa_{HNO_2}}}$$
 $\alpha_{\mathit{eudp.}} = \alpha_{\mathit{npom.NO_2}^-} \cong \sqrt{\frac{Ko}{C_{0KNO_2}}}$

$$NaCl = Na^{+}_{(p)} + Cl^{-}_{(p)}$$

 $Na^{+}_{(p)} + H_{2}O \neq$
 $Cl^{-}_{(p)} + H_{2}O \neq$

$$\alpha$$
 гидр. = 0
$$\alpha$$
 прот. =0
$$pH=7$$
 (25 ^{0}C)

II. гидролиз солей, которые при диссоциации образуют ионы-амфолиты (которые могут проявлять свойства и кислот и оснований)

Амфолит — это любая частица, способная проявлять свойства кислоты и основания. HS^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2} ...

NaHCO₃ = Na⁺_(p) + HCO₃⁻

H⁺
HCO₃⁻ + H₂O
$$\rightleftharpoons$$
 CO₃²⁻ + H₃O⁺; $K_K = 5 \cdot 10^{-11}$

H⁺
HCO₃⁻ + H₂O \rightleftharpoons H₂CO₃ + OH⁻;

Ko= $\frac{K_6}{K_{K_{H_2CO_3}}} = \frac{10^{-14}}{4.27 \cdot 10^{-7}} \approx 2.2 \cdot 10^{-8}$
 $\alpha_I = \sqrt{\frac{K\kappa_{(I)}}{C_{0HCO_3}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-11}}{C_{0HCO_3}}}$
 $\alpha_{II} = \sqrt{\frac{Ko_{(II)}}{C_{0HCO_3}}} = \sqrt{\frac{2.2 \cdot 10^{-8}}{C_{0HCO_3}}}$
 $\alpha_{II} = \sqrt{\frac{Ko_{(II)}}{C_{0HCO_3}}} = \sqrt{\frac{2.2 \cdot 10^{-8}}{C_{0HCO_3}}}$

a)
$$[NH_4^+] = [OH^-] = ?$$

 $C_0NH_3 \cdot H_2O = 0.025M$

$$6) [NH_4^+] = ?$$

$$C_0 NH_4 NO_3 = 0.025M$$

a)
$$[NH_4^+] = [OH^-] = ?$$
a) $NH_3 \cdot H_2O + H_2O \gtrsim NH_4^+ + OH^- + H_2O$

Ko=
$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} \approx \frac{[NH_4^+]^2}{C_{0NH_3 \cdot H_2O}}$$

$$[NH_4^{+}] = [OH^{-}] = \sqrt{Ko \cdot C_{0NH_3}} = \sqrt{\frac{K6}{K\kappa_{NH_4^{+}/NH_3}}} \cdot C_{0NH_3} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-10}}} \cdot 0.025 = 0.7 \cdot 10^{-3} \, \text{моль} / \, \pi$$

$$6) NH_4NO_3^{H_2O} = NH_4^+ + NO_3^-$$

$$C_0 \to C_0$$
 $[NH_4^{+}] = C_0 = 0,025$ моль/л

$$V'p = ?$$

$$\omega$$
/HCl = 26,2% = 0,262

$$\rho_{p}^{\prime} = 1.13 \Gamma / M \Lambda$$

$$V_{\text{доб.}}H_2O = 0,025$$
л.= 25 мл.

$$\omega'' = 10\% = 0.1$$

$$m^{\prime}$$
HCl = $m^{\prime\prime}$ HCl

$$\omega' = \frac{m'_{HCl}}{V_p' \cdot \rho_p'}$$

$$\omega'' = \frac{m''_{HCl}}{m''_p} = \frac{m''_{HCl}}{V'_p \cdot \rho' + V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}$$

$$V_{p}^{\prime}\cdot\rho_{p}^{\prime}\cdot\omega^{\prime}=\omega^{\prime\prime}(V_{p}^{\prime}\cdot\rho_{p}^{\prime}+V_{H^{2}O}.\;\rho_{H^{2}O})$$

$$V_{p}^{\prime} = \frac{\omega^{\prime\prime} \cdot V_{H_{2}O} \cdot \rho_{H_{2}O}}{\omega^{\prime} \cdot \rho^{\prime}_{p} - \omega^{\prime\prime} \cdot \rho^{\prime}_{p}} = \frac{0.262 \cdot 25 \cdot 1.0}{(0.262 - 0.1) \cdot 1.13} = ...[mn \cdot \varepsilon / mn \cdot mn / \varepsilon]...[mn]$$