

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  
 $r > 100 \text{ нм}$

Коллоидные  
растворы  
 $1 < r < 100 \text{ нм}$

Истинные  
Растворы  
 $< 1 \text{ нм} (10^{-9} \text{ м})$

*Растворы – однородные системы переменного состава.*

Энтальпия растворения

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

$$\Delta H^m = \Delta H_{\text{разрушен.хим.связи}} + \Delta H_{\text{гидр.(сольватации)}}$$

$\downarrow$   $\uparrow$

0 0

Образования новых связей

# Растворы

---

в результате:

1.  $\Delta H_{\text{разр.св.}} < |\Delta H_{\text{гидрат.}}|; \Delta H^m < 0$

Экзо:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaSO}_4$

2.  $\Delta H_{\text{разр.св.}} \sim \Delta H_{\text{гидрат.}}$

$$\Delta H^m \sim 0$$

редко:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NiF}_2$

3.  $\Delta H_{\text{разр.св.}} > |\Delta H_{\text{гидрат.}}|$

$$\Delta H^m > 0;$$

эндо: наиболее частый случай

# Растворитель. Растворенное вещество

## Состав растворов

$$C_{\epsilon} = \frac{n_B}{V_{(p)}} \quad \text{МОЛЬ/Л (M)}$$

$$C_{\epsilon_{eq}} = \frac{n_{eqB}}{V_{(p)}} \quad \text{МОЛЬ/Л (N)}$$

$$C_{m_{\epsilon}} = \frac{n_B}{m_{s(p-рителья)}} \quad \text{МОЛЬ/КГ}$$

$$\omega_{\epsilon} = \frac{m_B}{m_{(P)}} \quad (\text{б.р.,\%})$$

$$X_{\epsilon} = \frac{n_B}{\sum n_i}; \quad \sum n_i = n_{\epsilon} + n_s$$

# Состав растворов

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{(P)}} \quad (\text{б.р., \%})$$

$$\rho_P = \frac{m_{(P)}}{V_{(P)}} \quad (\text{г/л; г/мл})$$

$$C_B = \frac{n_B}{V_{(P)}} \quad (\text{моль/л});$$

Молярность р-ра (М)

$$C_B = \frac{\omega_B \cdot \rho_{(P)}}{M_B} \quad (\rho_{(P)} \text{ в г/л})$$

$k_s^t = m_B$ , растворяющаяся в 100г  $\text{H}_2\text{O}$   
с образованием насыщенного раствора  
при  $t^\circ\text{C}$

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

$$C_{m(B)} = \frac{n_B}{m_{s(\text{р-рителя})}} \quad \text{МОЛЯЛЬНОСТЬ}$$

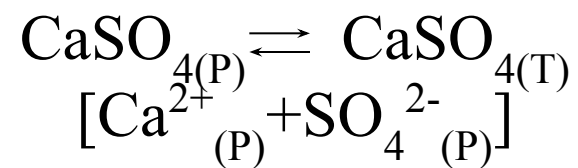
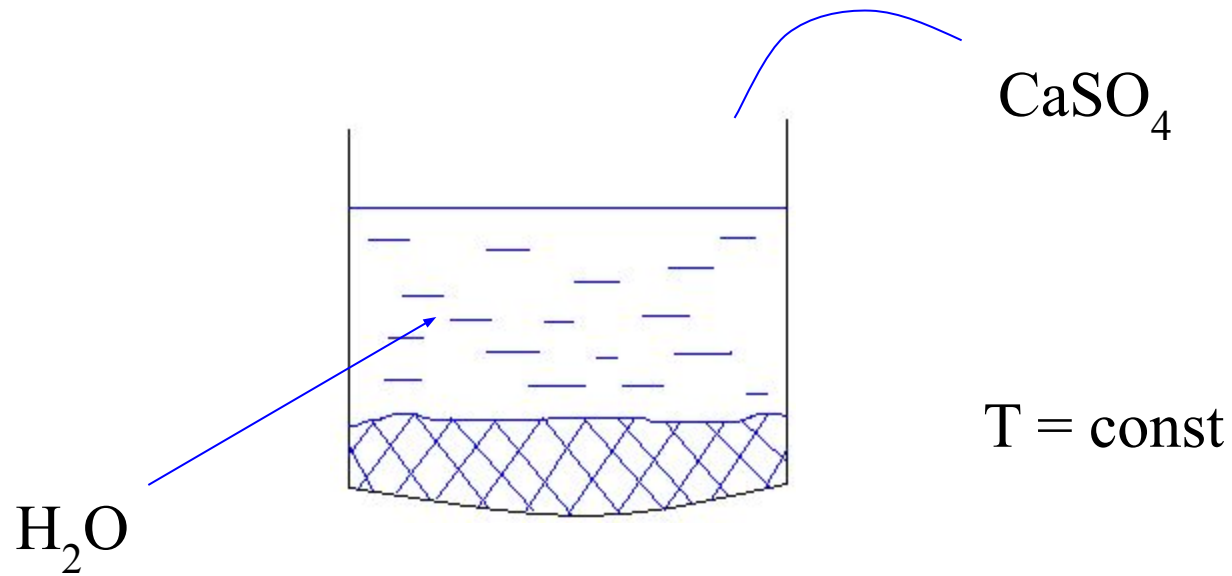
$$C_{eq} = \frac{n_{eqB}}{V_{(P)}}$$

(моль/л), нормальность(н., N)

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

молярная доля для газов совпад. с объемной долей

# Растворимость



# Растворимость

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



*Растворимость* – это концентрация вещества в его насыщенном растворе ( $C_{\text{в насыщ}} = [B]$ )

$$[B] = \frac{n_{B_{\text{насыщ}}}}{V_{(р)}} \quad \text{при данной температуре.}$$

Растворы: разбавленные  $C_B \leq 0,1$  моль/л

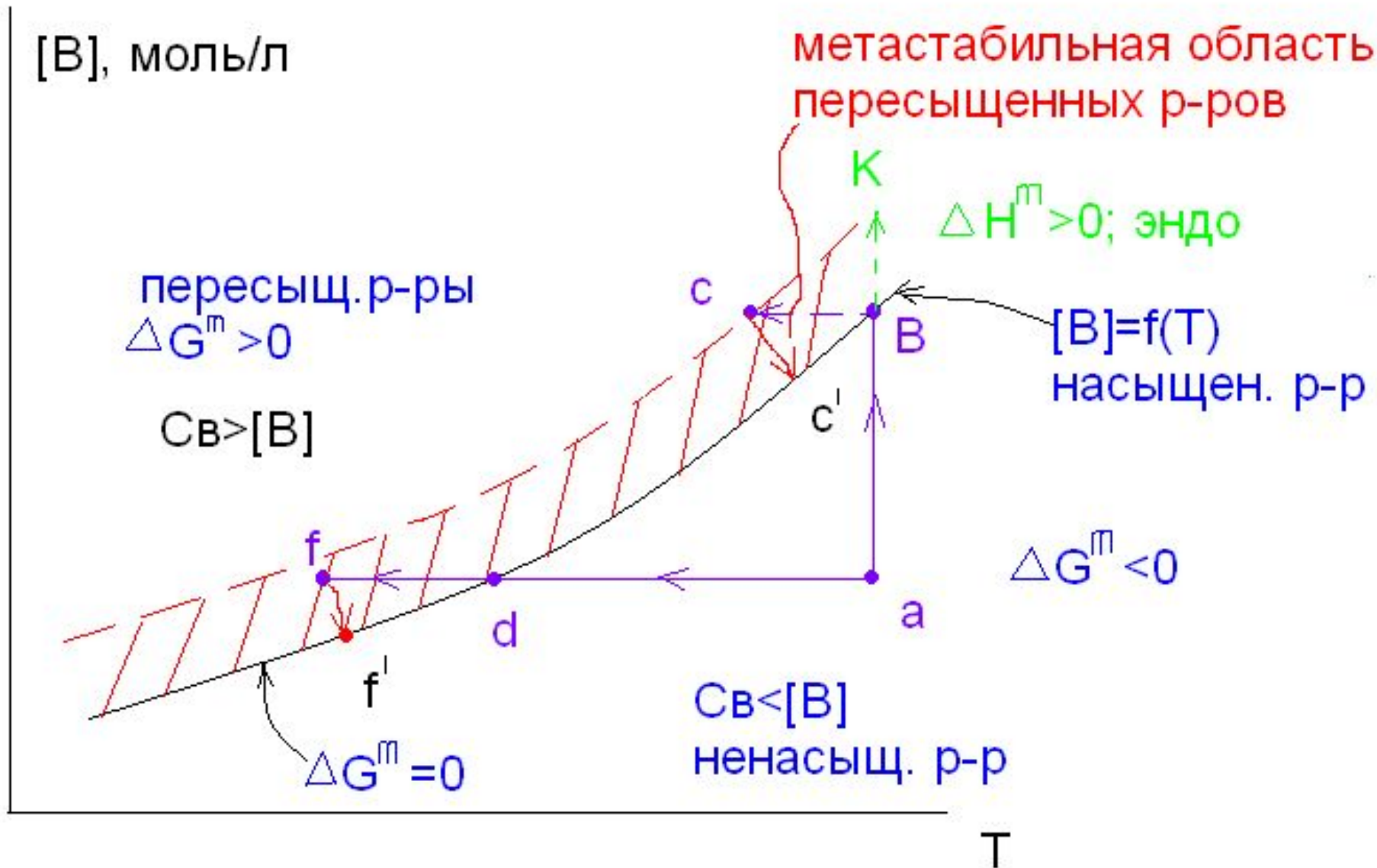
концентрированные  $C_B > 0,1$  моль/л

ненасыщенные  $C_B < [B]$

пересыщенные  $C_B > [B]$

} ГОМОГЕННЫЕ

# Кривая растворимости (политерма)





I. Из ненасыщенного р-ра  $\rightarrow$  в пересыщен. р-р

1)  $T \downarrow$  ( $a \rightarrow f$ )

2) испарение растворителя ( $a \rightarrow K$ )

II. Из ненасыщенного  $\rightarrow$  в насыщенный

1)  $T \downarrow$  ( $a \rightarrow d$ )

2) добавление растворенного вещества ( $a \rightarrow B$ )

3) или испарение растворителя

III. Из пересыщенного  $\rightarrow$  в насыщенный

1) добавл. р-ренного вещества

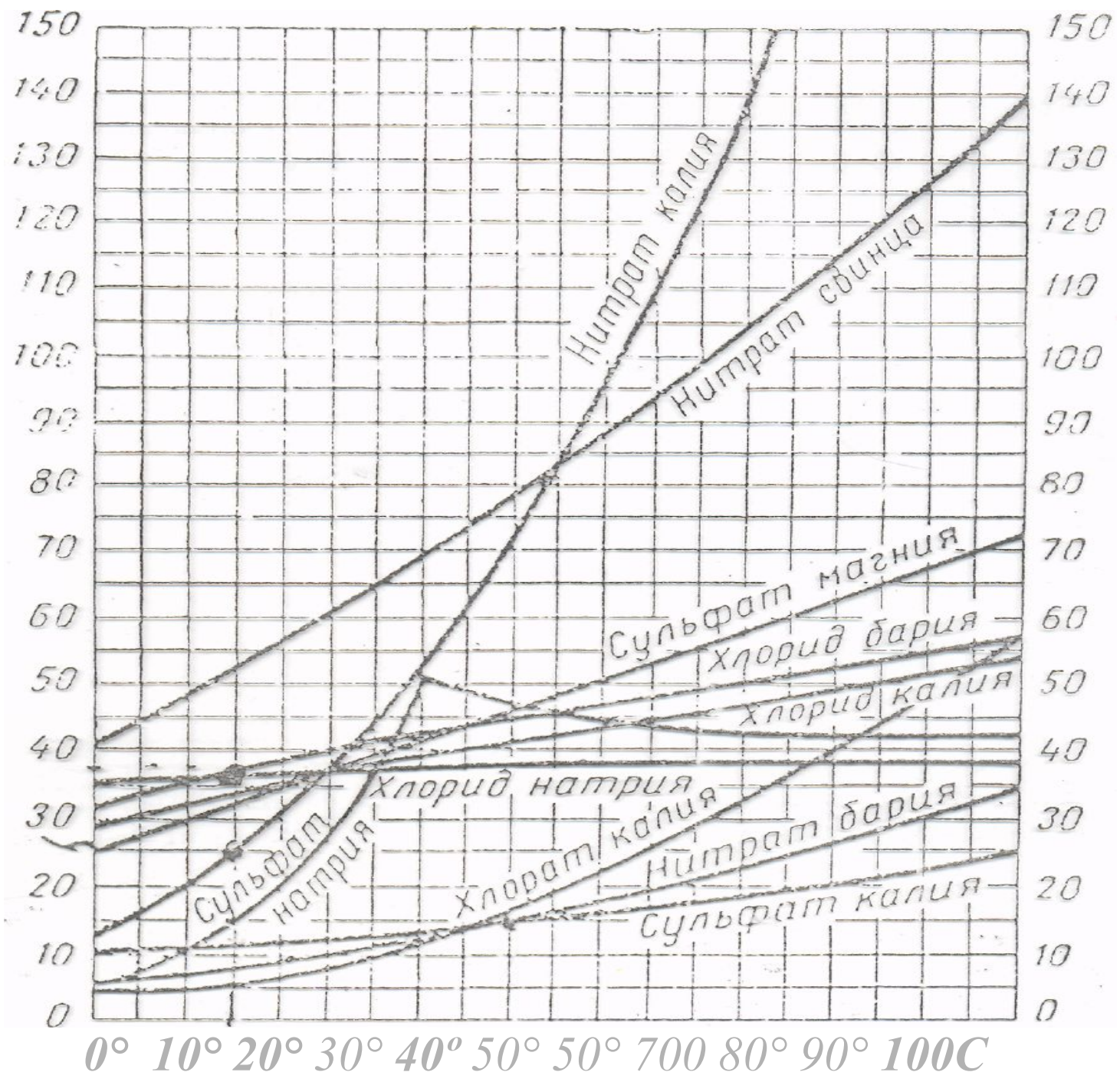
2) Различные механические воздействия

$$\left[ \begin{array}{l} c \rightarrow c/ \\ f \rightarrow f/ \end{array} \right]$$

IV. Из насыщенного  $\rightarrow$  в ненасыщенный

1) удалить кристаллы р-ренного вещества

2) затем добавить растворитель



# Кривая растворимости (политерма)

$$\Delta H_{\text{см.}}^0 = \Delta H_{\text{разр. крист. реш.}}^0 + \Delta H_{\text{гидр. ионов}}^0$$

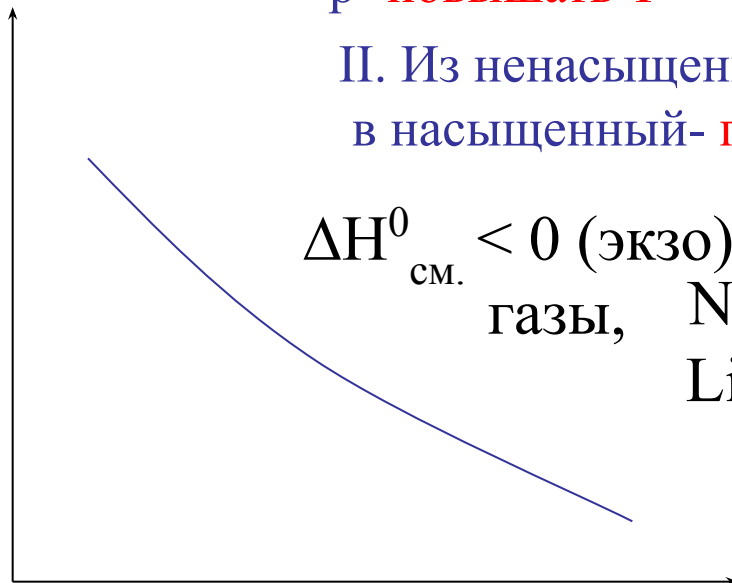
$$\Delta H_{\text{разр.}}^0 < \Delta H_{\text{гидр.}}^0$$

$$\Delta H_{\text{см.}}^0 < 0$$

(экзотерм.)  
I. Из ненасыщенного р-ра → в пересыщен. р-р- **повышать T**

II. Из ненасыщенного → в насыщенный- **повышать T**

[B]



T

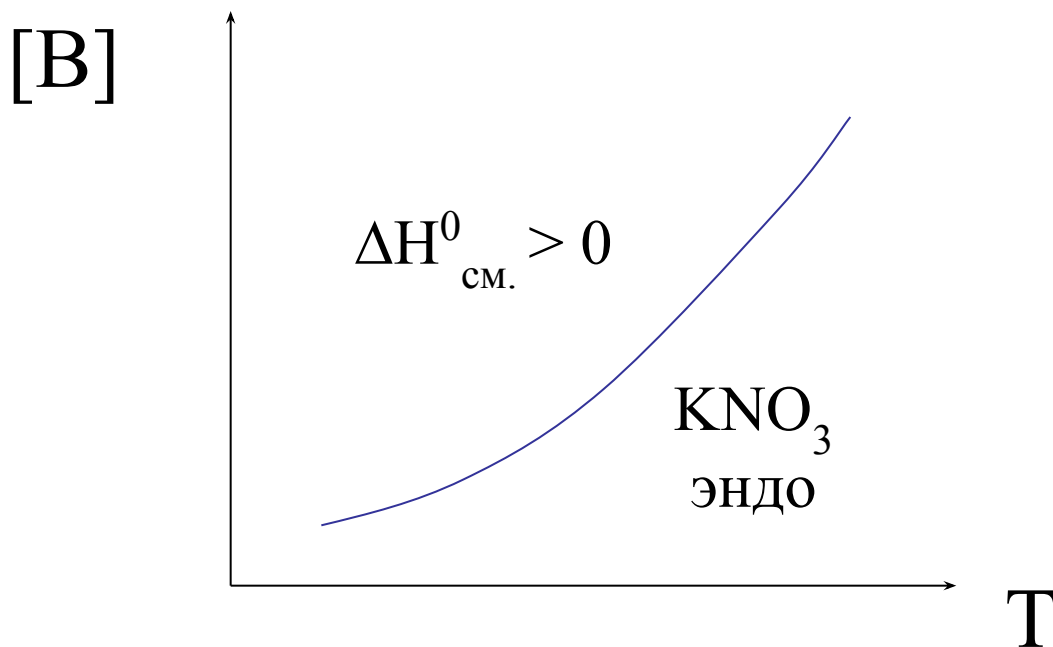
# Кривая растворимости (политерма)

$$\Delta H_{\text{см.}}^0 = \Delta H_{\text{разр. крист. реш.}}^0 + \Delta H_{\text{гидр. ионов}}^0$$

$$\Delta H_{\text{разр.}}^0 > \Delta H_{\text{гидр.}}^0$$

(эндотерм.)

$$\Delta H_{\text{см.}}^0 > 0$$

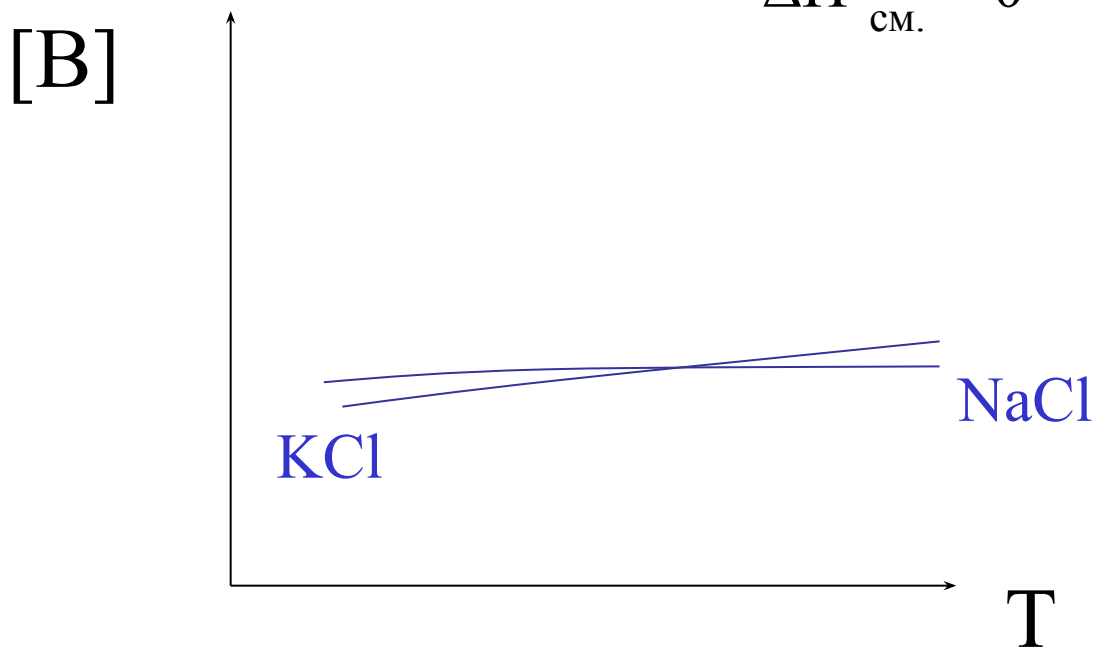


# Кривая растворимости (политерма)

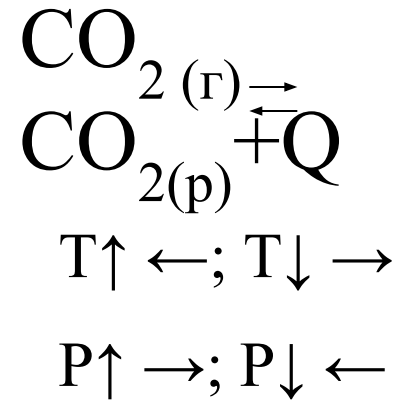
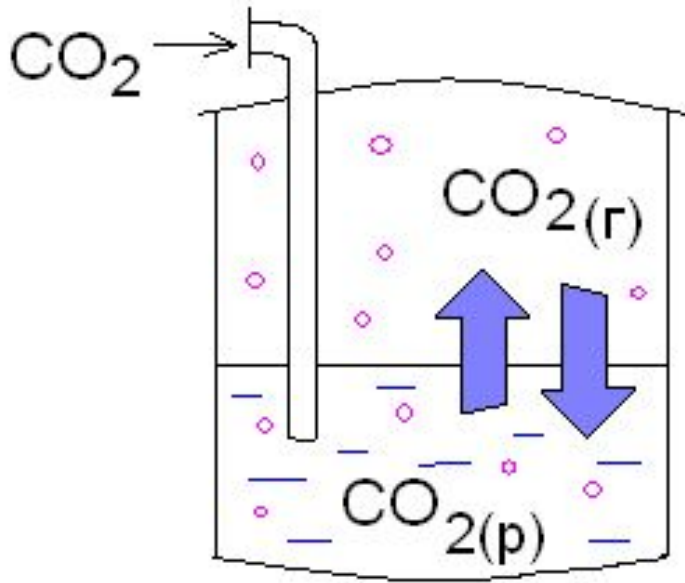
$$\Delta H_{\text{см.}}^0 = \Delta H_{\text{разр. крист. реш.}}^0 + \Delta H_{\text{гидр. ионов}}^0$$

$$\Delta H_{\text{разр.}}^0 \sim \Delta H_{\text{гидр.}}^0$$

$$\Delta H_{\text{см.}}^0 \sim 0$$



# Насыщенные растворы

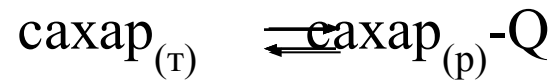
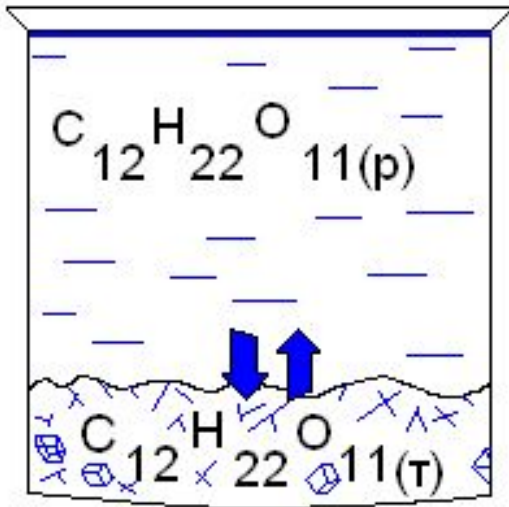


$$k_s = \frac{m_B}{100 \text{г} H_2O}$$

В насыщенном растворе

$$\left. \begin{aligned} k^{0^\circ} &= 0,24 \\ k^{25^\circ} &= 0,14 \\ k^{50^\circ} &= 0,08 \end{aligned} \right\} \frac{m(\text{г}) \text{CO}_2}{100 \text{г} H_2O}$$

# Насыщенные растворы



ЭНДО  $\Delta H^m > 0$

$T \uparrow \rightarrow; T \downarrow \leftarrow$

$P \uparrow$  или  $P \downarrow \neq$

$$\left. \begin{array}{l} k^{0^\circ} = 0,24 \\ k^{25^\circ} = 0,41 \\ k^{50^\circ} = 0,83 \\ K^{100} = 4,87 \end{array} \right\} \frac{m(z)\text{сахара}}{100zH_2O}$$

# Электролитическая диссоциация

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 в Физическом 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  $\Delta E$  и вывел уравнение зависимости скорости реакции от фактора частоты столкновения молекул  $A$ , температуры и  $\Delta E$ , ставшее одним из основных в химической кинетике (уравнение Аррениуса). Нобелевская премия (1903).



Сванте Август  
Аррениус

(1859-1927)



# Электролитическая диссоциация

---

- 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

    электролиты:  $\alpha_{\text{д}} \approx 1$  – сильные

$0 < \alpha_{\text{д}} < 1$  – слабые

$\alpha_{\text{д}} = 0$  – неэлектролиты

$$\alpha_{\text{д}} = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}} = \frac{n_{\text{д}}}{n_{\text{общ}}} = \frac{C_{\text{д}}}{C_0}$$

3. Константа диссоциации электрoл.

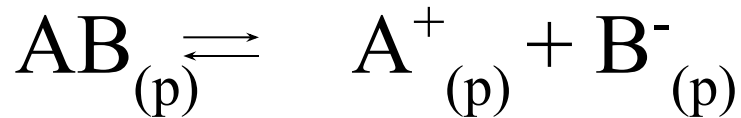


$K_{\text{дисс}} > 10^{-1}$  – сильный электролит  
остальные – слабые

# Электролитическая диссоциация

*Степень диссоциации* – отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул

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



исх.	$C_0$	0	0
дисс.	$\alpha C_0$	$\alpha C_0$	$\alpha C_0$
[ ]	$(C_0 - \alpha C_0)$		$\alpha C_0$
$\alpha C_0$	$C_0(1 - \alpha)$		

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

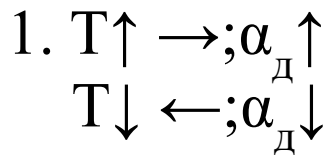
# Электролитическая диссоциация

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

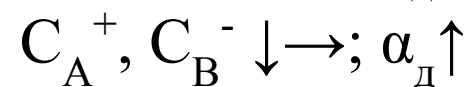
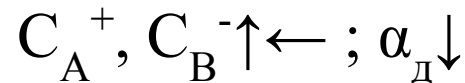
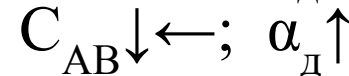
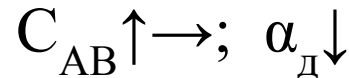
*закон разбавления Оствальда*

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

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



2.  $P \neq$



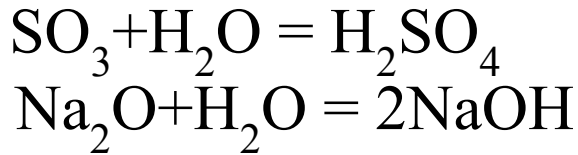
# Электролитическая диссоциация

Если  $\alpha_{\text{дисс.}} = 1(100\%)$  – электролит сильный

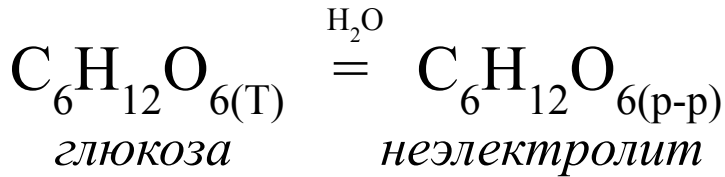
$0 < \alpha_{\text{дисс.}} < 1$  – электролит слабый

$\alpha_{\text{дисс.}} = 0$  – неэлектролит

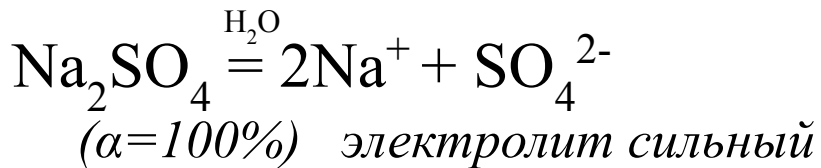
1



2



3



4

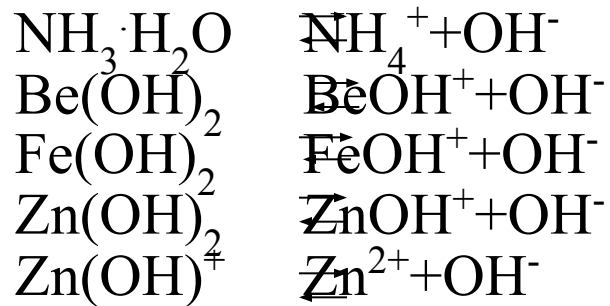


*( $\alpha < 100\%$ ) электролит слабый*

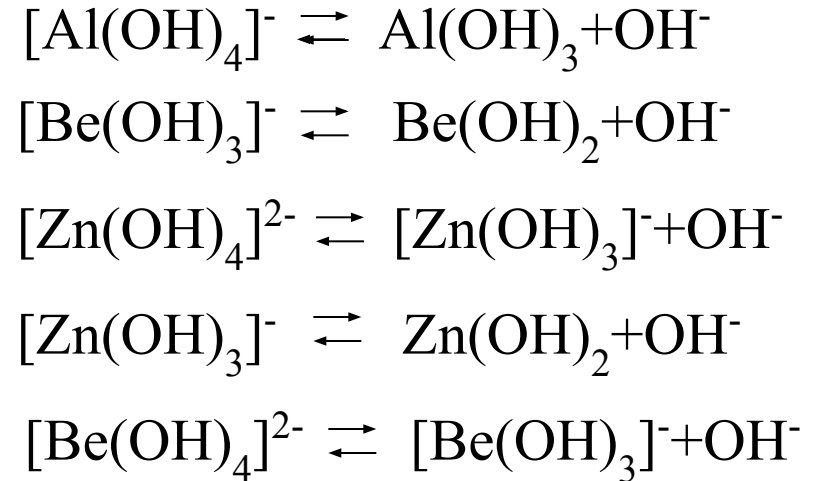
$$\alpha_{\text{д}} = \frac{n_{\text{дисс.в}}}{n_{\text{ов}}} = \frac{C_{\text{дисс.}}}{C_{\text{ов}}}$$

# Слабые электролиты

Гидроксиды:



и гидроксокомплексы



# Слабые электролиты

---



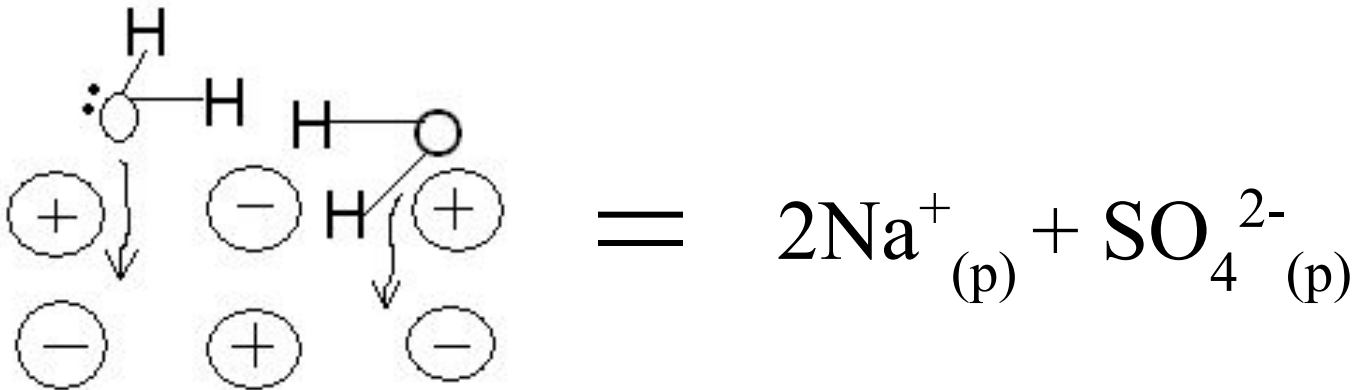
$$\Delta H_{см.}^0 = \underset{> 0}{\Delta H_{разр.}^0} + \underset{< 0}{\Delta H_{гидрат.(сольватации)}^0}$$

для газов  $\Delta H_{разр.}^0 \sim 0$

$$\Delta H_{см.}^0 \sim \Delta H_{гидр.}^0 < 0$$

(ЭКЗО)

# Сильные электролиты

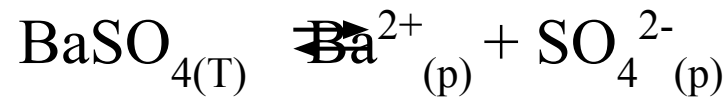


$$\Delta H^0_{\text{см.}} = \Delta H^0_{\text{разр. крист. реш}} + \Delta H^0_{\text{гидрат. ионов}}$$

$> 0$   $< 0$

# Произведение растворимости

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



гетерогенное равновесие, фазовое равновесие  $K_c = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПРBaSO}_4$   
 $\text{ПР BaSO}_4 = f(T)$

*Дано:*

$$\text{ПР BaSO}_4 \sim 1,8 \cdot 10^{-10}$$

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

$$[\text{SO}_4^{2-}] - ?$$

$$L\text{BaSO}_4 - ?$$

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

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = \text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$$

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

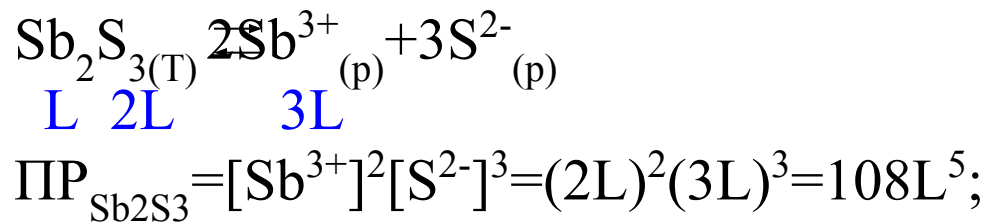
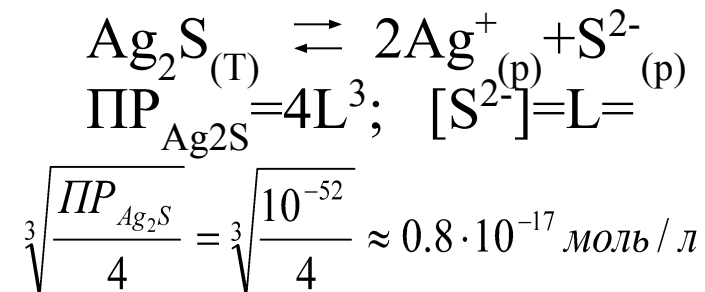
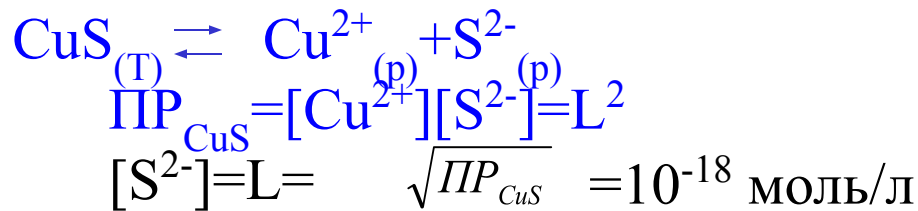
$$\sqrt{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} =$$

$$= 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л} = L$$



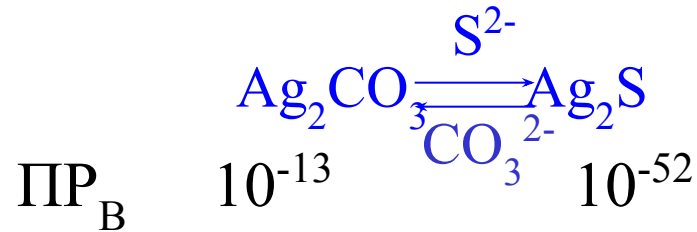
# Произведение растворимости

	CuS	Ag <sub>2</sub> S	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
ΠP	10 <sup>-36</sup>	10 <sup>-52</sup>	10 <sup>-60</sup>
[S <sup>2-</sup> ]	1·10 <sup>-18</sup>	8·10 <sup>-18</sup>	9·10 <sup>-13</sup> моль/л



$$[\text{S}^{2-}] = \sqrt[5]{\frac{\text{ΠP}_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-60}}{108}} \approx 9 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

# Произведение растворимости



$$C_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{S}^{2-}} \geq \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}$$

$$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$$

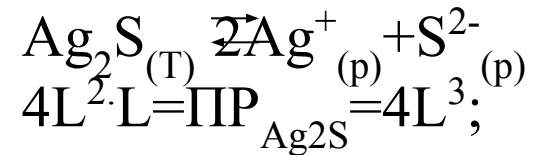
$$4L^2 \cdot L = \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 4L^3$$

$$L_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-13}}{4}} \approx 3 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = 2L \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{S}^{2-}} \geq \frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}}{C_{\text{Ag}^+}^2} = \frac{10^{-52}}{36 \cdot 10^{-10}} \approx 10^{-43} \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} \geq \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 10^{-13}$$



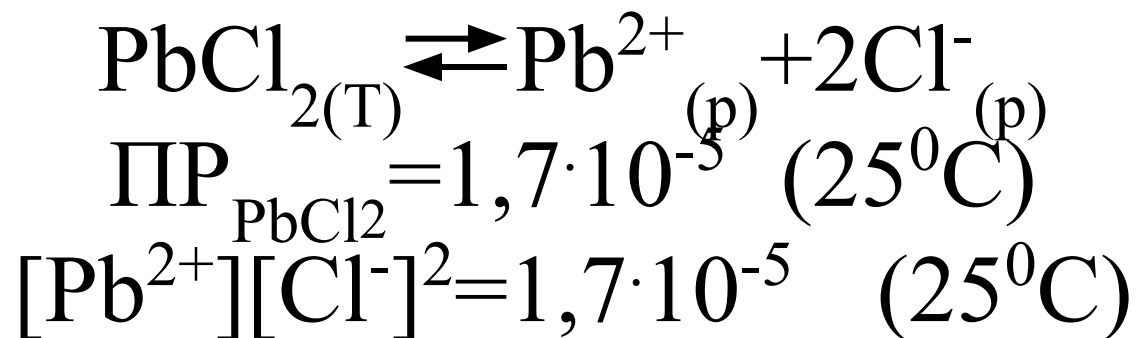
$$L = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-52}}{4}} = 8 \cdot 10^{-18}$$

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

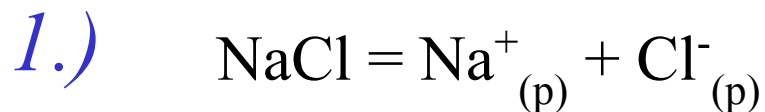
$$C_{\text{CO}_3^{2-}} \geq$$

$$\frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{C_{\text{Ag}^+}^2} = \frac{10^{-13}}{(1.6 \cdot 10^{-17})^2} \approx \frac{10^{-13}}{10^{-34}} = 10^{21} \text{ моль/л}$$

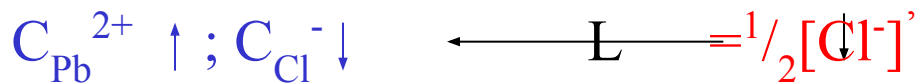
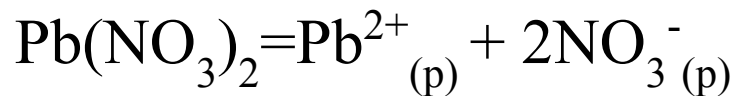
# Смещение ионных равновесий малорастворимых веществ



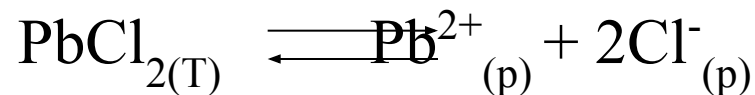
# Влияние одноименных ионов



Новое равновесие  
 $([\text{Pb}^{2+}]')([\text{Cl}^{-}]') \cdot 2 = \text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$

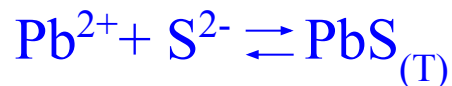


# Влияние одноименных ионов



2.) Введем  $\text{S}^{2-}$  - ионы ( $\text{Na}_2\text{S}$ )

$$P_{\text{PbS}} = 8,7 \cdot 10^{-29}$$

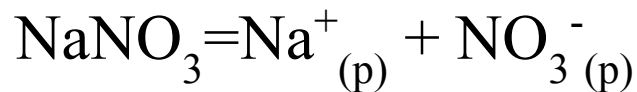


осадок  $\text{PbCl}_2$  растворяется,  
переходя в тв.  $\text{PbS}$

С  $\text{Pb}^{2+}$  ; равнов.  $\longrightarrow$

(растворение  $\text{PbCl}_2$ )

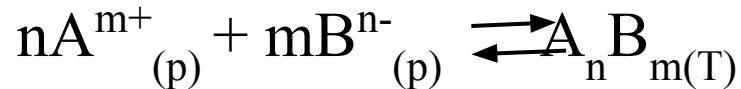
добавим р-р



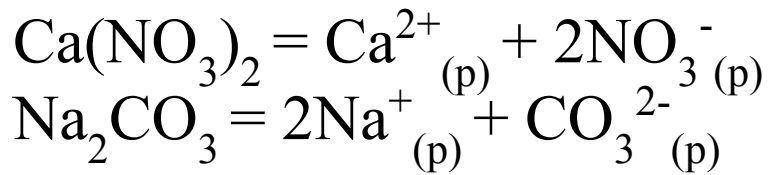
исходное равновесие не смещается

$T \uparrow$ , смещ.  $\longrightarrow$ , т.к.  $P_{\text{PbS}} \uparrow$

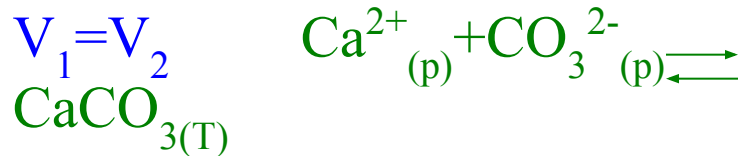
# Условие выпадения осадка



$$C^n(A^{m+}) \cdot C^m(B^{n-}) > \text{ПР}_{A_n B_m} (\downarrow)$$



$$\begin{aligned} C_0 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 &= 0.1 \text{ моль/л} \\ C_0 \text{Na}_2\text{CO}_3 &= 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \end{aligned}$$



$$\text{ПР CaCO}_3 = 4,4 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{C_{0\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}}{2} \cdot \frac{C_{0\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{0.1 \cdot 10^{-5}}{4} = 2.5 \cdot 10^{-7} > \text{ПР}, \rightarrow \text{вып. осадок}$$

# Условие выпадения осадка

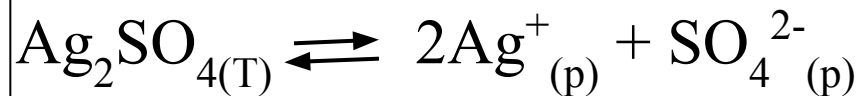
$$\text{ПР Ag}_2\text{SO}_4 = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

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

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

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

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



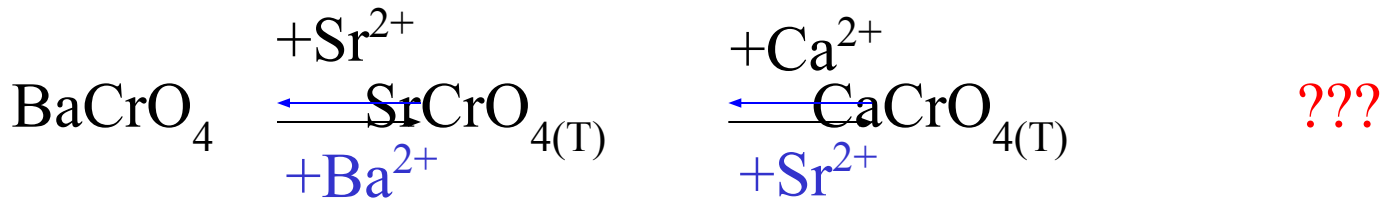
$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-6}$$

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

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



# Предсказать возможные направления превращений



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

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



# Электролитическая диссоциация

---

*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:

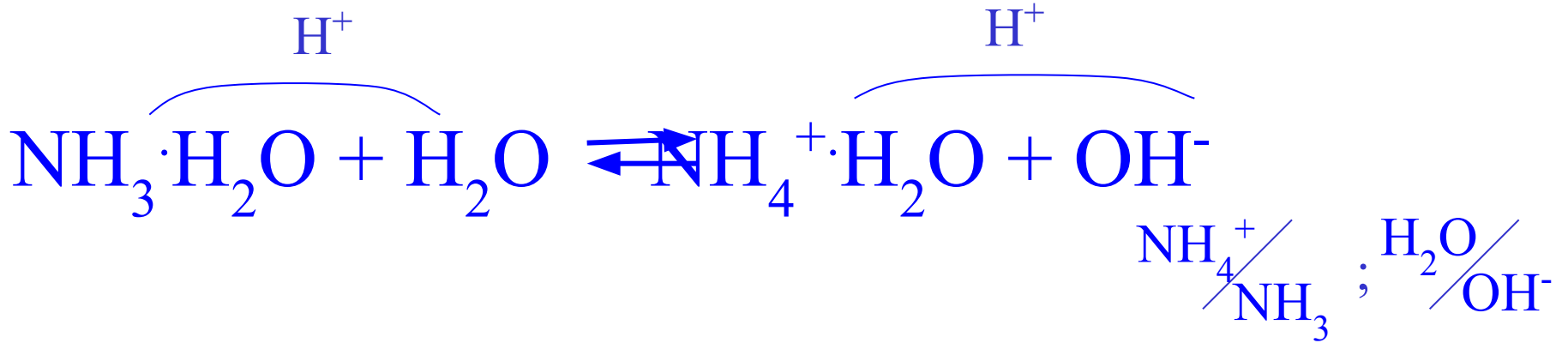
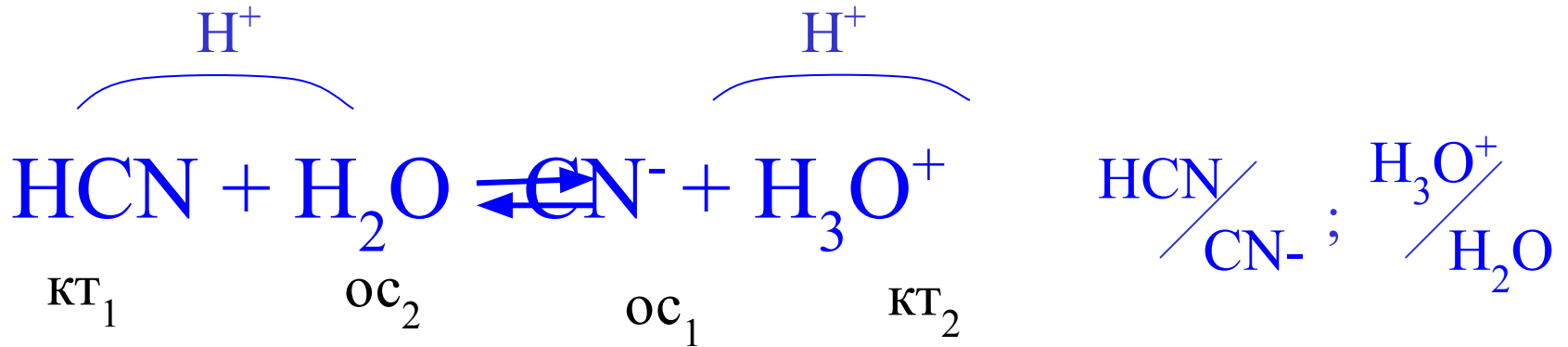
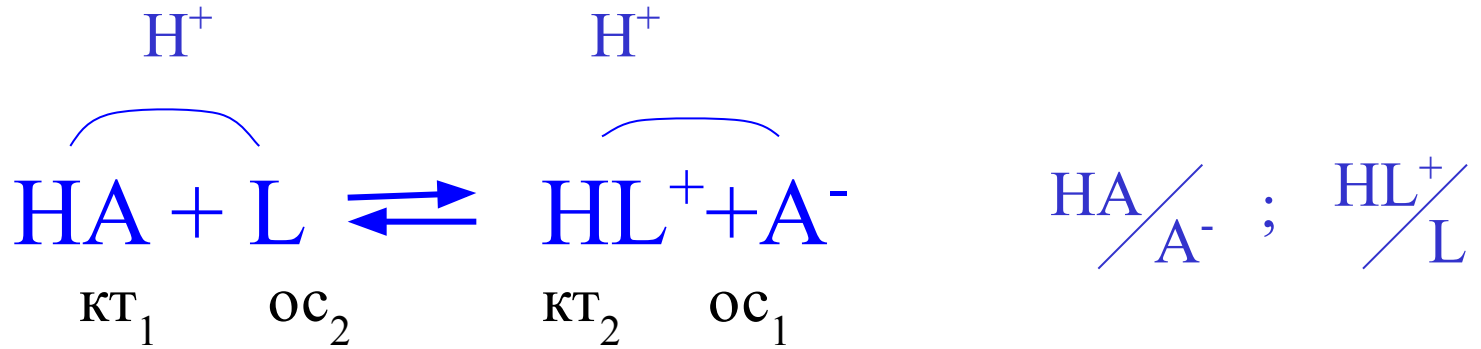
$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс.}}}{C_{\text{общ.}}}$$

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

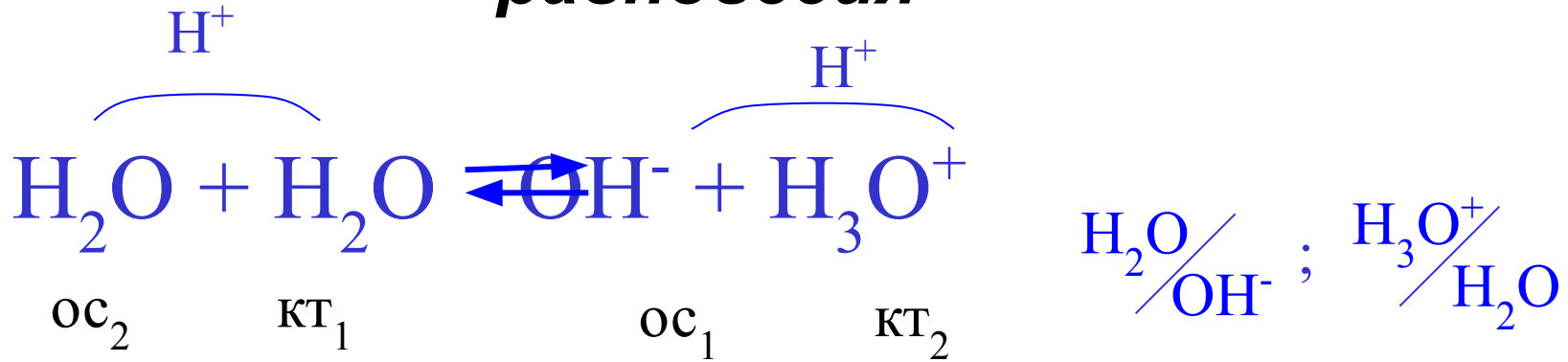
# Протолитические равновесия

- 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

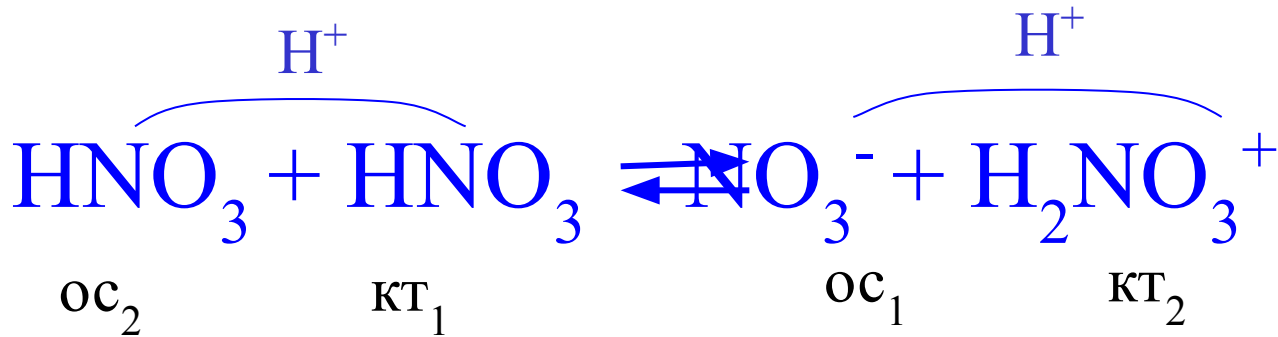
# Протолитические (кисотно-основные) равновесия



# Протолитические (кисотно-основные) равновесия



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



*нитрат-ион*

*катион нитрония*

ониевые катионы  $(\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O})$   $(\text{H}^+ \cdot \text{NH}_3)$

катионы: оксония

аммония

# Протолитические (кисотно-основные) равновесия



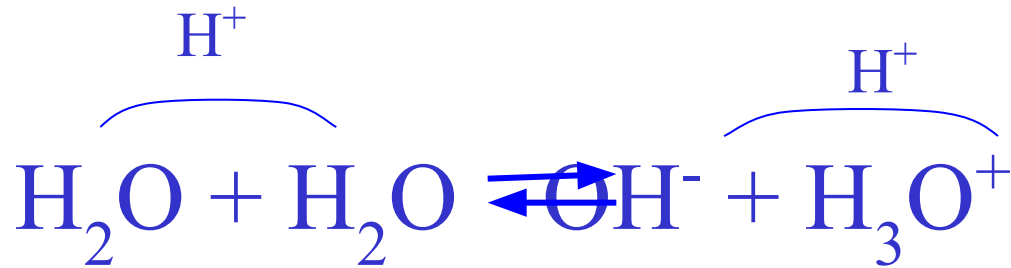
$$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^2} \approx \text{const.}$$

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

**константа автопротолиза :**

ионное произведение растворителя (этанола)

# Протолитические (кисотно-основные) равновесия



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = f(T) = 10^{-14} \quad (25^\circ)$$

*ионное произведение воды*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$$

$$K_w \quad 10^{-14}$$

$$t, ^\circ\text{C} \quad 25$$

$$K_w \quad 10^{-12}$$

$$t, ^\circ\text{C} \quad 80$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sim 10^{-6}$$

# Водородный показатель $pH$

---

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

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

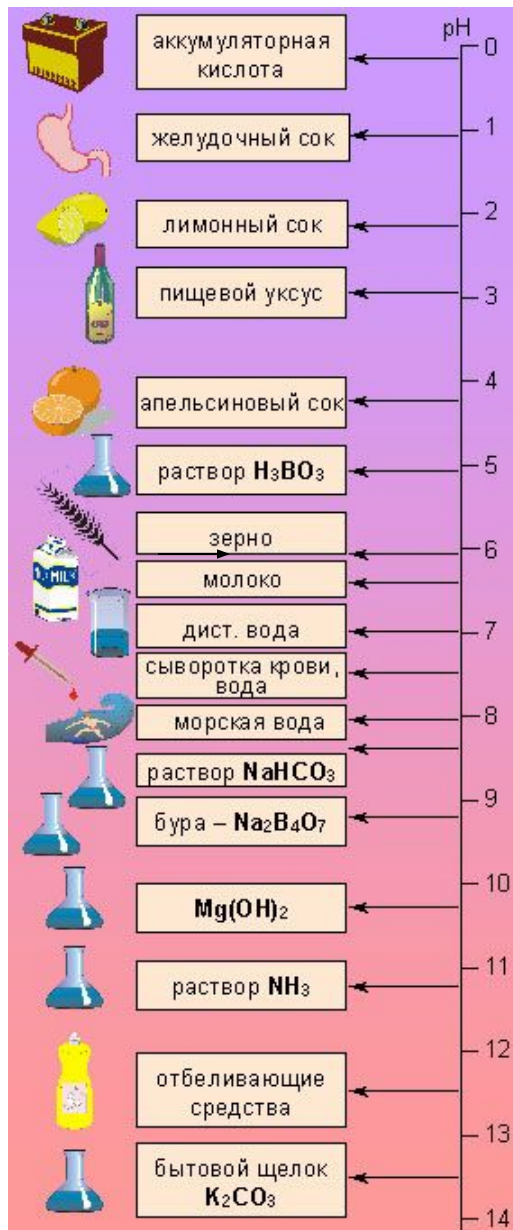
$$pH = 1 \div 13 \quad \text{т.к.} \quad K_B = [H_3O^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (25^{\circ}C)$$

В чистой воде:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$pH=7; pOH=7$$

# Водородный показатель $pH$



*Кислые растворы:*  $pH = 1 \div 7$

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

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

*Щелочные растворы:*  $pH = 7 \div 13$

$$[H_3O^+] < 10^{-7} \div 10^{-8} \div 10^{-13} \text{ моль/л}$$

$$[OH^-] > 10^{-7} \quad 10^{-5} \div 10^{-1}; pH = 7 \div 13$$

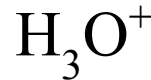
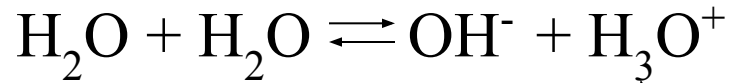
Если  $[OH^-] > 10^{-1}$  моль/л,  $K_B \neq \text{const}$   
 *$pH = 14$  и больше – нет смысла*



# Окраска индикаторов

<i>индикатор</i>	<i>pH</i>	<i>среда</i>	
		<i>щелочная</i>	<i>кислотная</i>
<i>лакмус</i>	7	синий	красный
<i>метилоранж</i>	4	желтый	красный
<i>фенолфталеин</i>	8	малиновый	бесцветный
<i>универсальн</i>		синий → зеленый → желтый → красный	

# Протолитические (кисотно-основные) равновесия

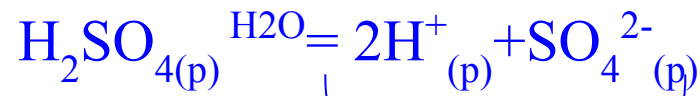
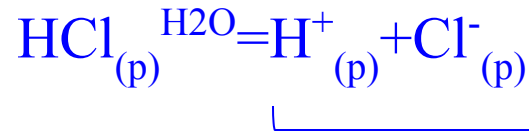


$$K_{\text{B}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$$

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

Сильные кислоты



# Водородный показатель pH

Лайнус Полинг (1901 - 1994) *Правило Полинга*



Американский ученый. Внес большой вклад в исследование природы химической связи, разработал метод валентных связей, теорию резонанса.

$(m-n) \geq 2$  кислота сильная  
 $\text{HClO}_4, \text{HNO}_3 \dots$

$(m-n) = 1$  кислота слабая  
 $\text{H}_2\text{PO}_4, \text{HNO}_2$

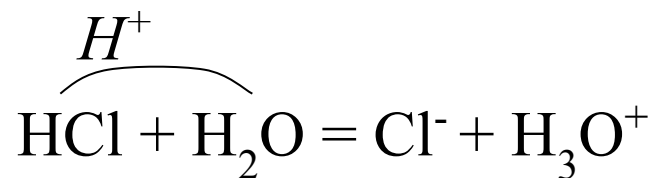
$m \leq n$  кислота очень слабая  
 $\text{B(OH)}_3$

1954г. За «исследование природы химической связи» получил Нобелевскую премию.

В 1962г. Нобелевская премия мира.

# Водородный показатель $pH$

I. *Сильные кислоты*



*Дано*

:

$pH = ?$

$C_0 HCl = 0,1 \text{ моль/л}$

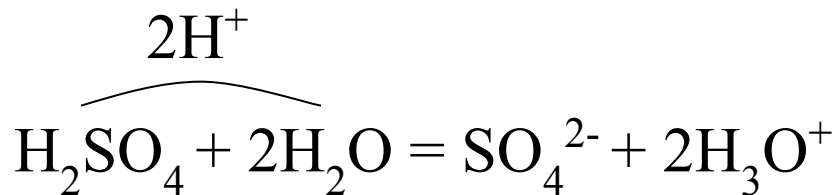
$[H_3O^+] = ?$

$$\begin{aligned} pH &= -\lg[H_3O^+] = \\ &= -\lg C_0 HCl = -\lg 1 \cdot 10^{-1} = 1 \end{aligned}$$

$$[H_3O^+] = C_0 HCl = 0,1 \text{ моль/л}$$

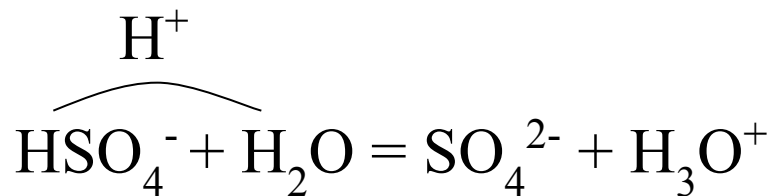
# Кислоты

---



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C_0\text{H}_2\text{SO}_4$$

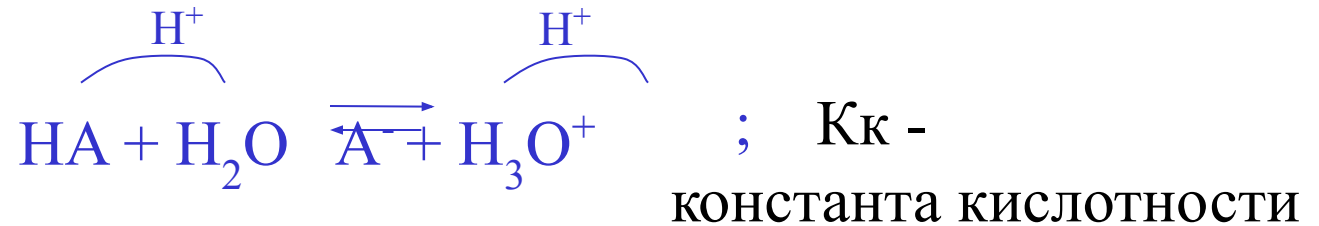
$$pH = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 2C_0\text{H}_2\text{SO}_4$$



$$pH = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg C_0\text{HSO}_4^-$$

# Протолитические (кисотно-основные) равновесия

Для слабых кислот НА



$$K_k = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[НА]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_{0НА}} = \frac{[A^-]^2}{C_{0НА}} = f(\alpha) \quad \alpha - \text{степень протолиза}$$

т.к.  $[A^-] = [H_3O^+]$ ;

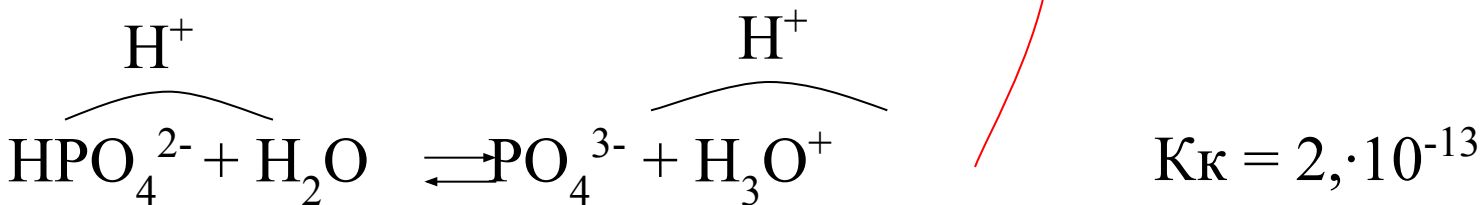
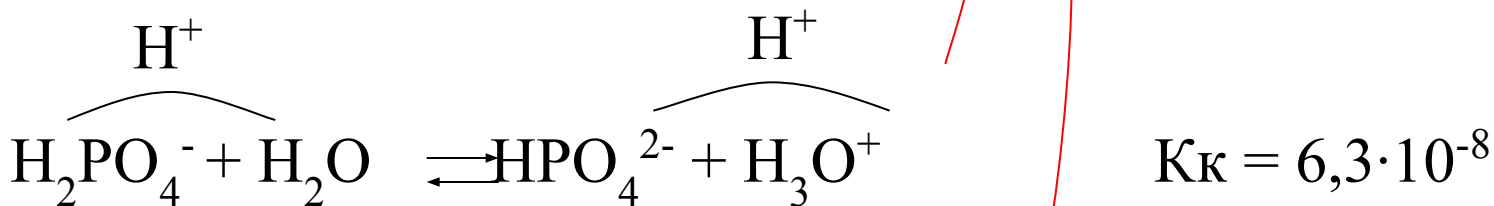
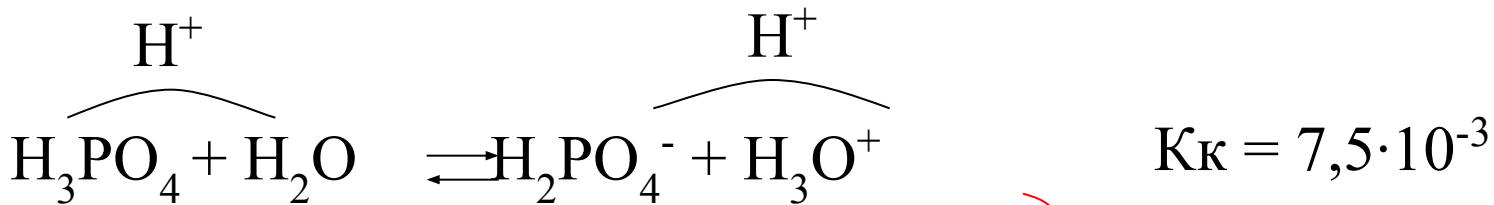
$[НА] = C_0 - \alpha C_0 \sim C_0 НА$  для  $\alpha \ll 1$   
при  $K_k < 10^{-3}$

$$K_k = \frac{\alpha^2 C_{0кт}}{1 - \alpha}$$

$$\alpha_{НА} = \frac{[H_3O^+]}{C_{0НА}} = \frac{[A^-]}{C_{0НА}} \approx \sqrt{\frac{K_k}{C_{0НА}}}$$

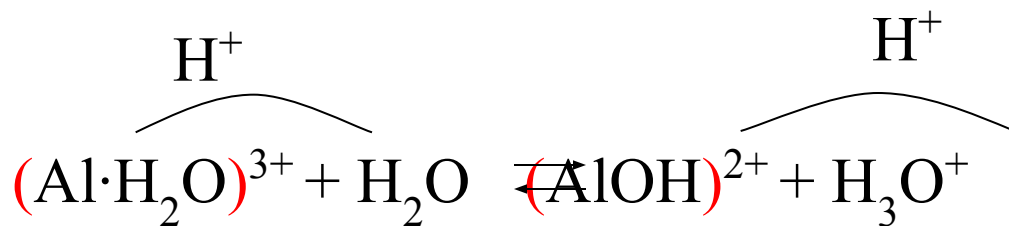
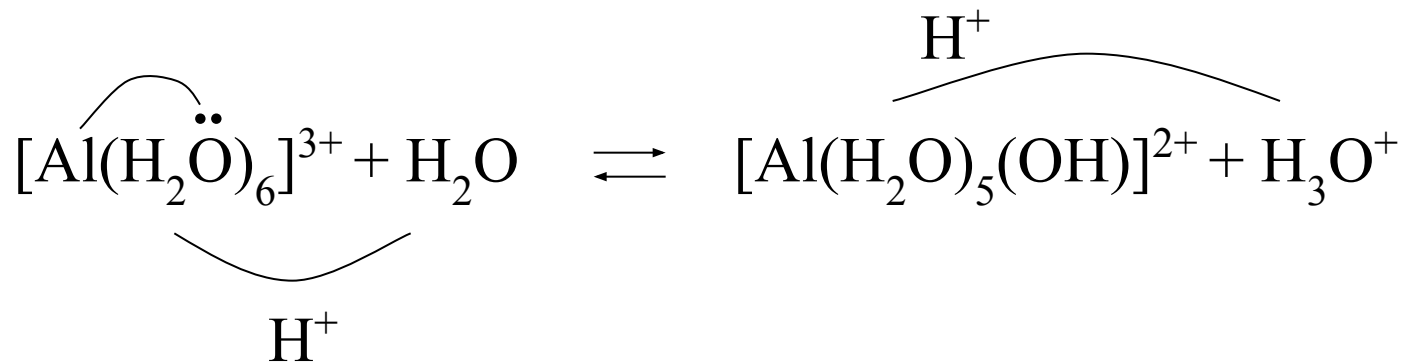
если  $K_k > 10^{-3}$

# Кислоты



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

# Кислоты



$$K_K = 7,3 \cdot 10^{-6}$$



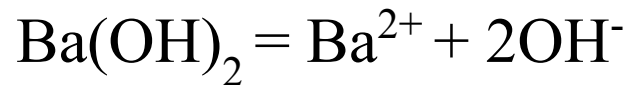
# Основания

---



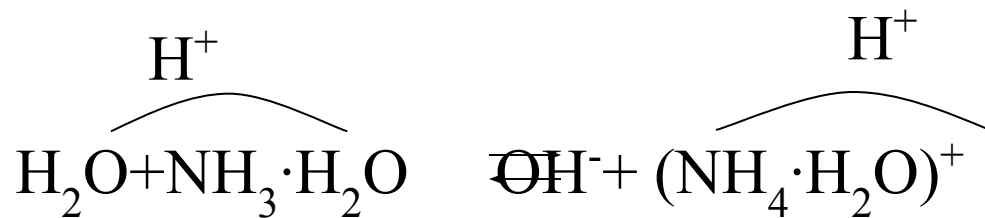
$$pOH = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_0 \text{NaOH}$$

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



$$pOH = -\lg 2C_0 \text{Ba(OH)}_2$$

# Основания



$$K_o = \frac{K_e}{K_{NH_4^+}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

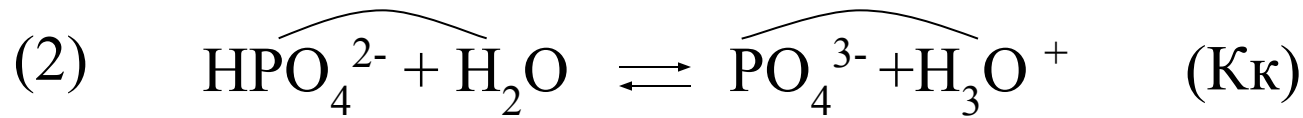
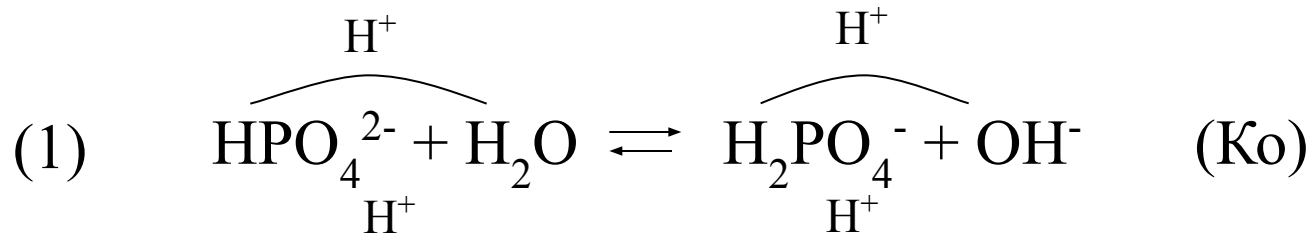
$$K_o = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{\sim C_{NH_3 \cdot H_2O}} = \frac{[OH^-]^2}{\sim C_{0NH_3 \cdot H_2O}}$$

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

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

# Амфолиты

$$K_K (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 2,2 \cdot 10^{-13}$$



$$K_o = \frac{K_v}{K_K_{\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_o(1) = \frac{[A^-][\text{OH}^-]}{C_0} > K_K(2)$$

$$pOH = -\lg \sqrt{K_o \cdot C_{\text{HPO}_4^{2-}}} \quad pH = -\lg \sqrt{K_{K1} K_{K2}}$$

# Шкала кислотности

кислота	сопряж. основ.	Kк
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	Сильн. к-ты
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7.52 \cdot 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1.75 \cdot 10^{-5}$
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{AlOH}^{2+}$	$7.25 \cdot 10^{-6}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$4.45 \cdot 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	$8.90 \cdot 10^{-8}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$6.34 \cdot 10^{-8}$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5.59 \cdot 10^{-10}$
$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	$4.93 \cdot 10^{-10}$
$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$5.61 \cdot 10^{-11}$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$2.20 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	Сильн. основан.

# Протолитические (кисотно-основные) равновесия

Рост степени протолитиза анионов  
(ряд основности)

Увеличение констант основности

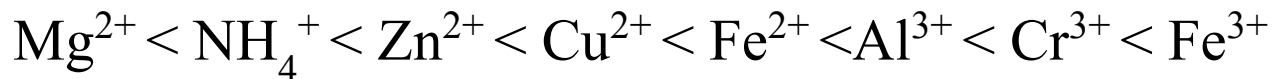


$$\alpha = 1 \div 2\%$$

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

Рост степени протолитиза катионов  
(ряд кислотности)

Увеличение констант кислотности



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

$$\alpha = 30\%$$

# Протолитические (кисотно-основные) равновесия

$\alpha_{HA}$  при разбавлении

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

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

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

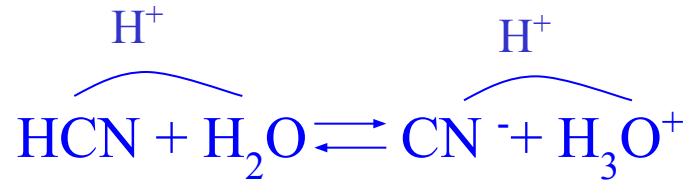
$$K_k = \alpha^2 C_0 + \alpha(10^{-7} + K_k)$$

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} \alpha = \frac{K_k}{K_k + 10^{-7}}$$

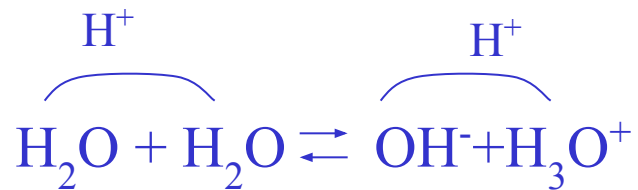
если  $K_k > 10^{-7}$   $\lim \alpha = 1$

если  $K_k < 10^{-7}$   $\lim \alpha \neq 1$

$$\lim \alpha_{HCN} = \frac{4,9 \cdot 10^{-10}}{4,9 \cdot 10^{-10} + 10^{-7}} = 10^{-3}$$



$$K_k \text{ HCN} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$



# Протолитические (кисотно-основные) равновесия

Для слабых оснований  $A^-$



КОНСТАНТА ОСНОВНОСТИ

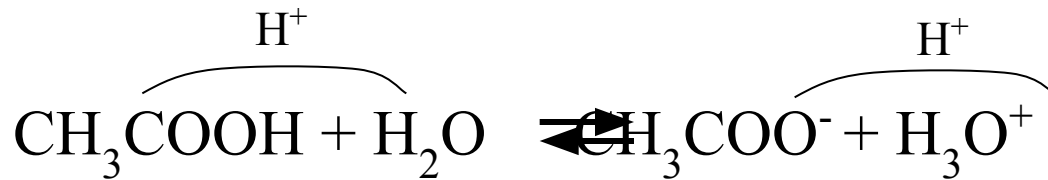
$$K_o = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{0A^-}} = \frac{[\text{HA}]^2}{C_{0A^-}} = f(t)$$

$$K_o = \frac{\alpha^2 C_0}{(1-\alpha)} \quad \text{т.к. } [\text{HA}] = [\text{OH}^-], \text{ а } [A^-] = C_0 - \alpha C_0 \approx C_0 A^- \text{ для } \alpha \ll 1$$

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

$$K_{KHA} \cdot K_{oA^-} = \frac{[A^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_B$$

# Протолитические (кисотно-основные) равновесия



Дано:

$$C_0 \text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-1} \text{ моль/л}$$

$$K_K \text{CH}_3\text{COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5} (25^\circ\text{C})$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] - ?$$

$$\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = ?$$

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

$$K_K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][H_3O^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[H_3O^+]^2}{C_{0\text{CH}_3\text{COOH}}} \approx K_K$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] \cong -\lg \sqrt{K_K \cdot C_{0\text{км}}}$$

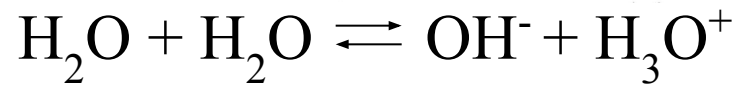
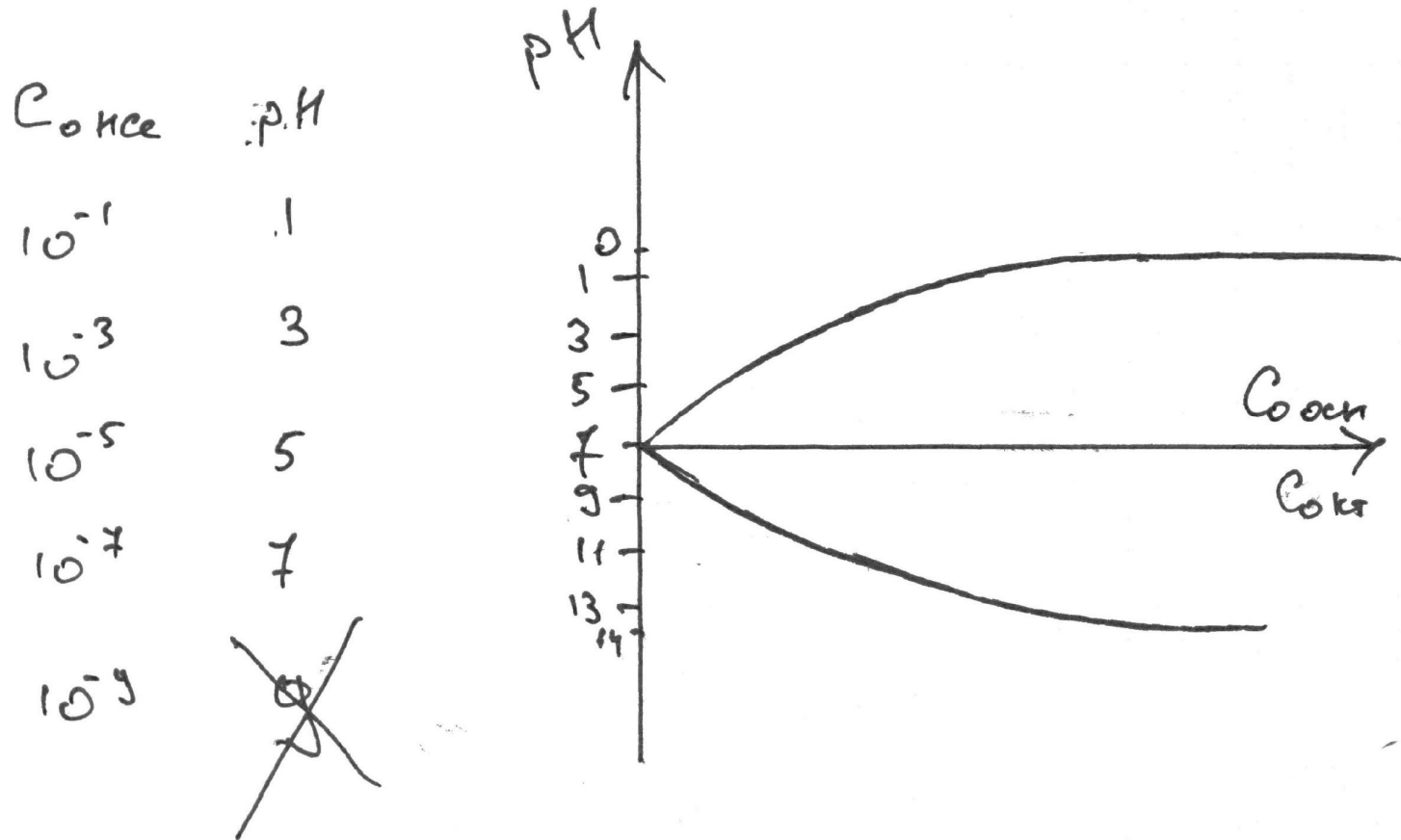
$$pH = -\lg \sqrt{K_K \cdot C_{0\text{км}}} = -\lg \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = -\lg 1,3 \cdot 10^{-3} = 2,9$$

$$[H_3O^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_{0\text{км}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

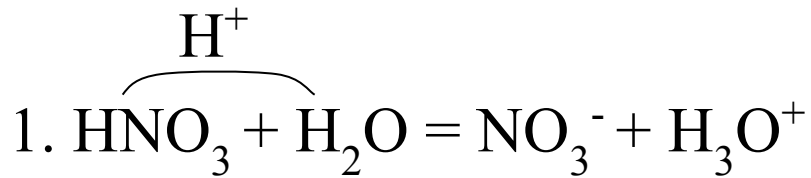
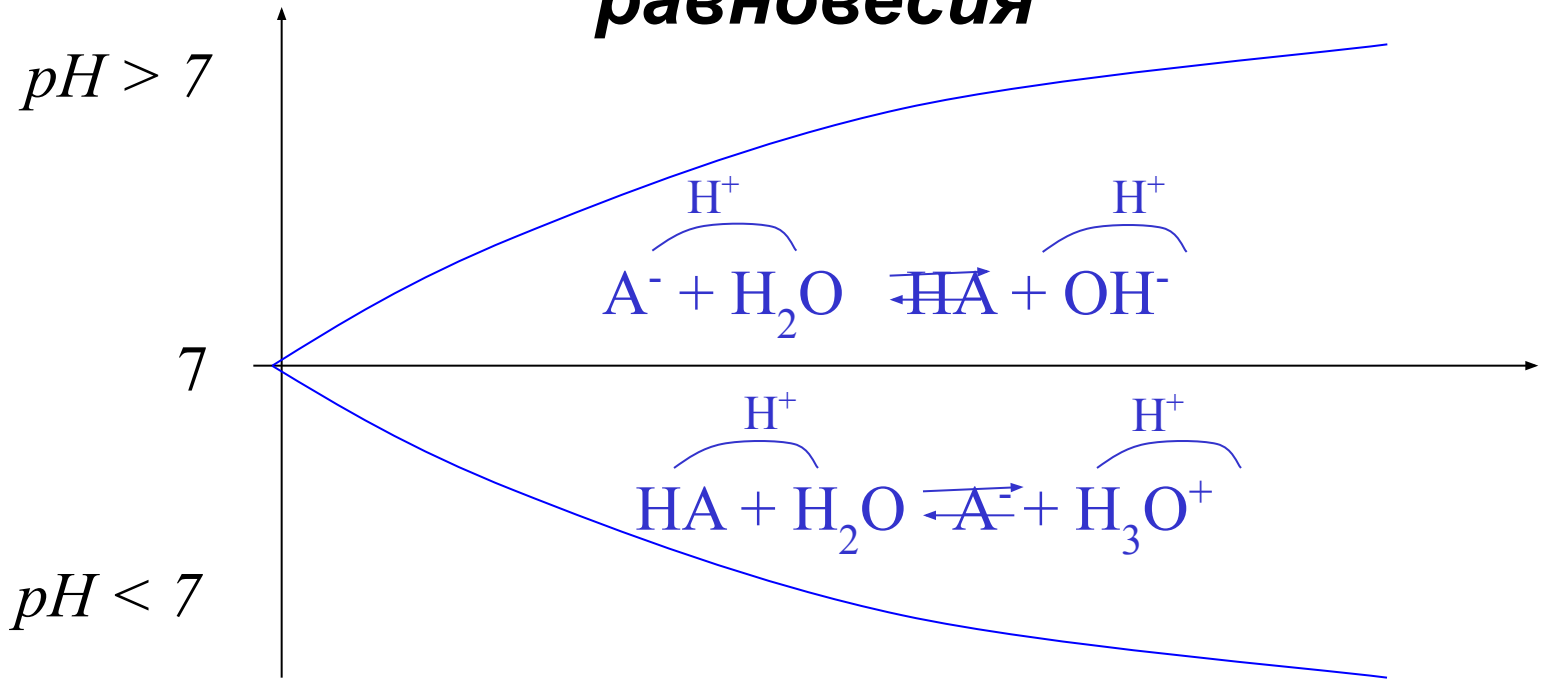


# Водородный показатель pH

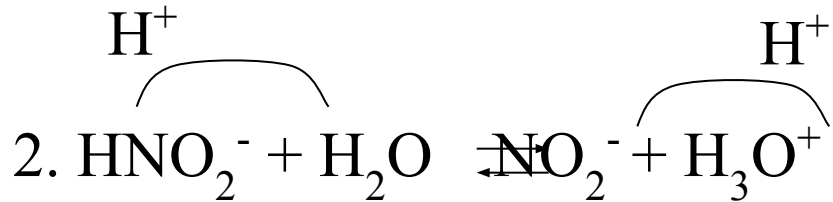


# Протолитические (кисотно-основные)

## равновесия

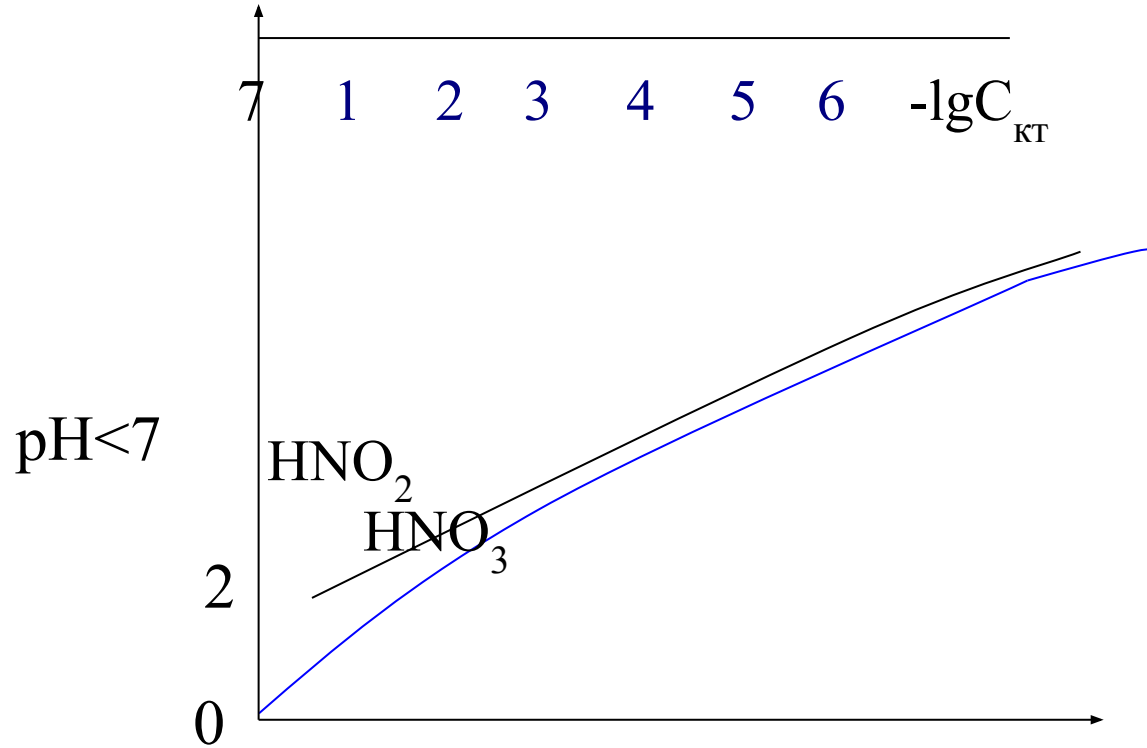


$$pH_1 = -\lg C_{HNO_3}$$



$$pH_2 = -\frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg C_{HNO_2}$$

# Протолитические (кисотно-основные) равновесия



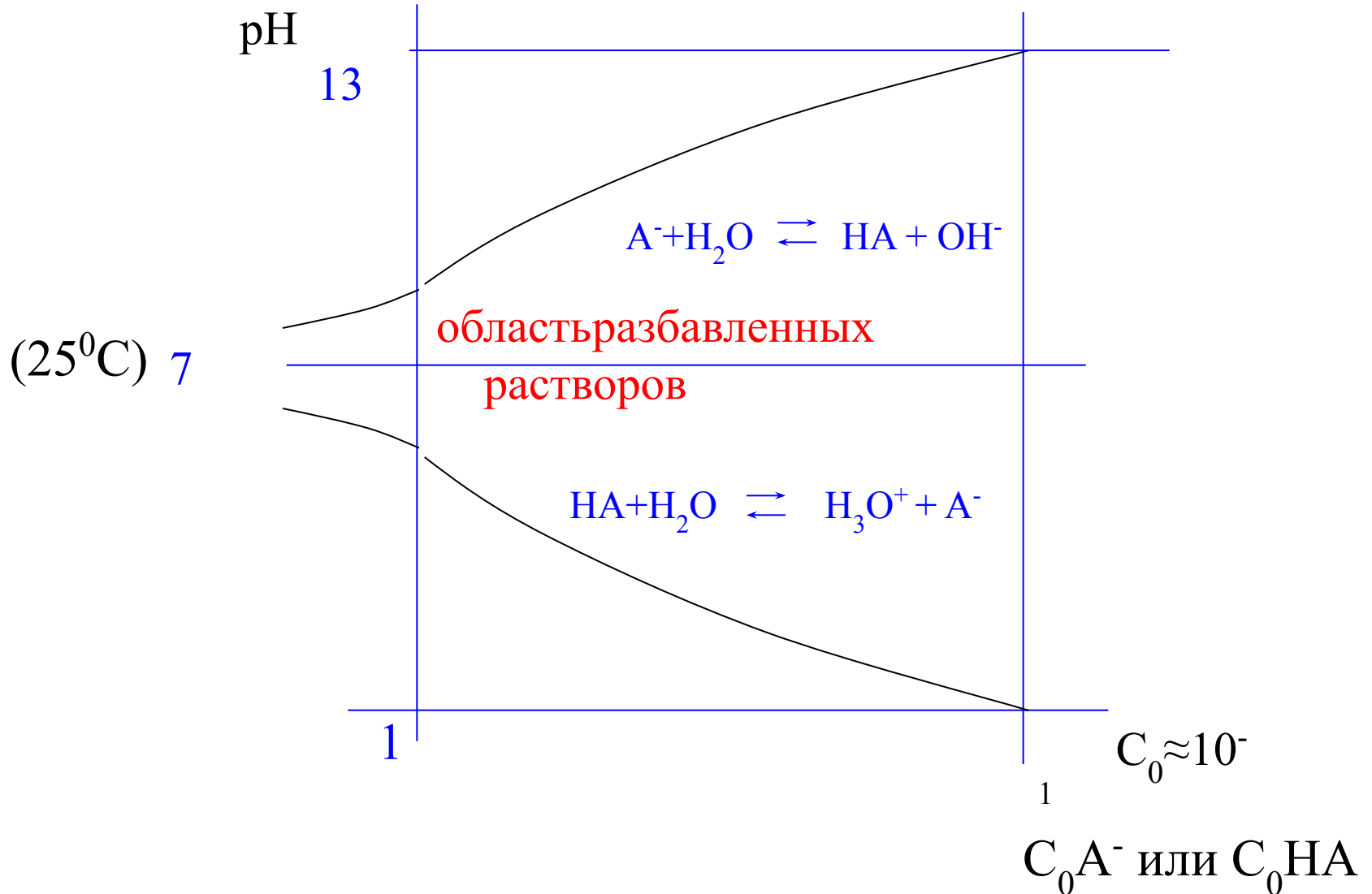
# Растворы

---

**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  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  - ионов (изменение  $\text{pH}$  раствора)

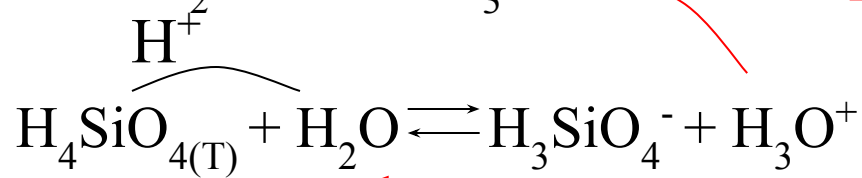
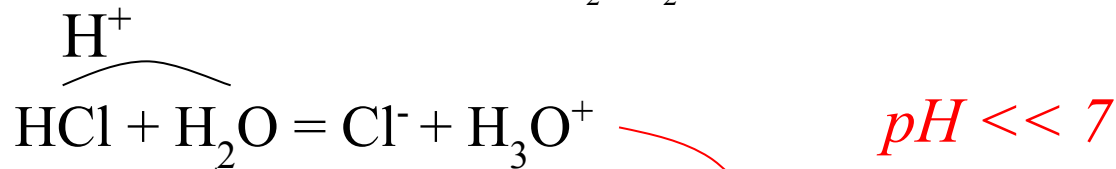
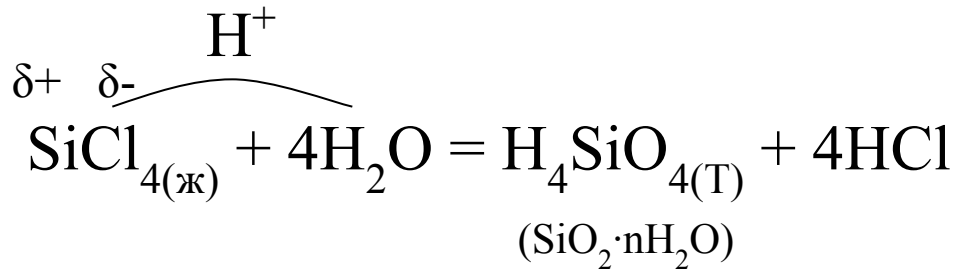
# Растворы



# Сольволиз и гидролиз

I. необратимый

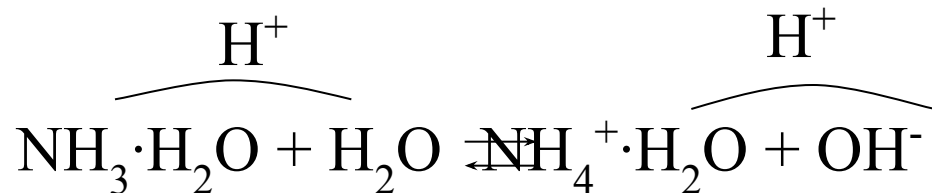
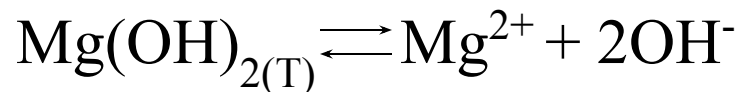
A) галогениды неметаллов  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  
 $\text{PCl}_3\text{O}$  и металлов d-элементов  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$   
(в высоких степенях окисления)



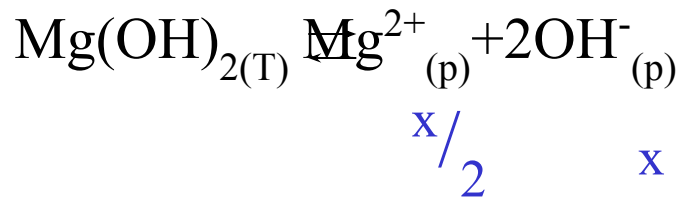
# Сольволиз и гидролиз

---

Б) карбиды, фосфиды и нитриды s- элементов



# Сольволиз и гидролиз



$$[\text{Mg}^{2+}]_{\frac{x}{2}} [\text{OH}^{-}]_x^2 \approx 10^{-12} = \text{ПР } \text{Mg}(\text{OH})_2$$

$$\frac{[\text{OH}^{-}]^3}{2} = \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \approx 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt[3]{2 \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}} = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-12}} \approx 10^{-4} \text{ моль / л}$$

$$pOH = -\lg[\text{OH}^{-}] = -\lg 10^{-4} = 4$$

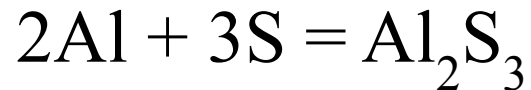
$$pH = 14 - pOH = 14 - 4 = 10$$



# Сольволиз и гидролиз

---

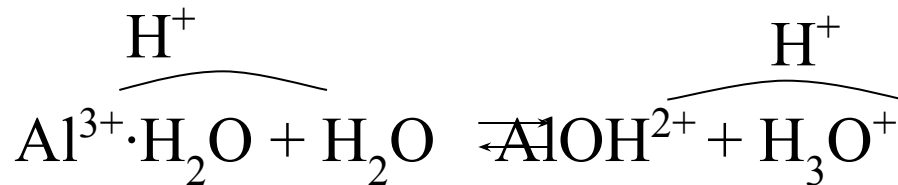
В) некоторые соли:  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  ~~$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$~~  и т.д.



# Сольволиз и гидролиз

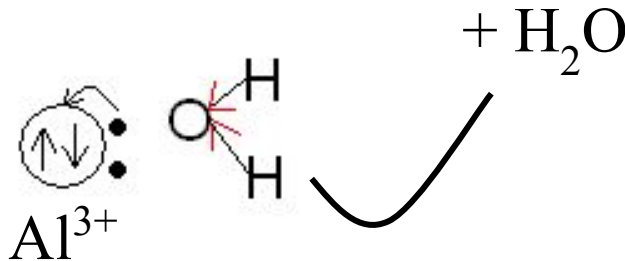
Г) гидролиз солей, образующих при диссоциации катионные кислоты

Катионные кислоты:  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и т.д.

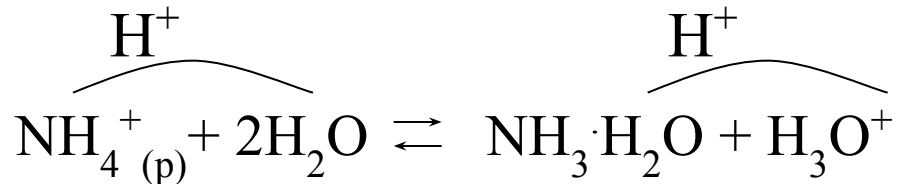
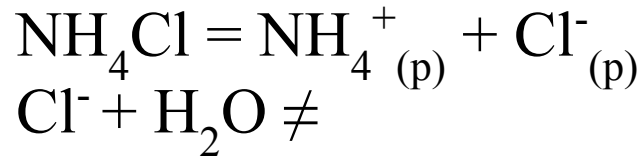


$$K_K = \sim 1 \cdot 10^{-5}$$

дон-акц.  
связь

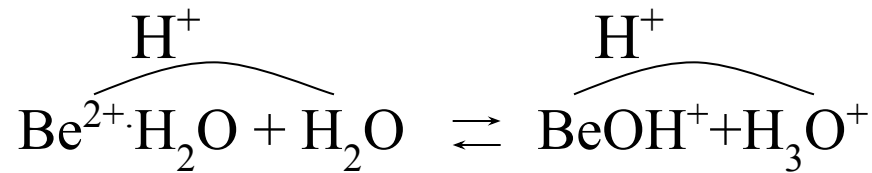
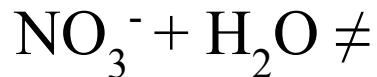
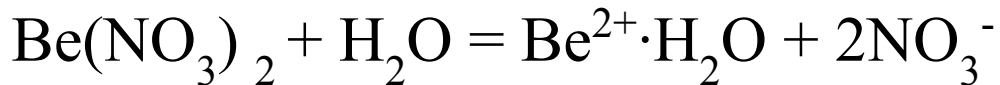


# Сольволиз и гидролиз



$$pH < 7$$

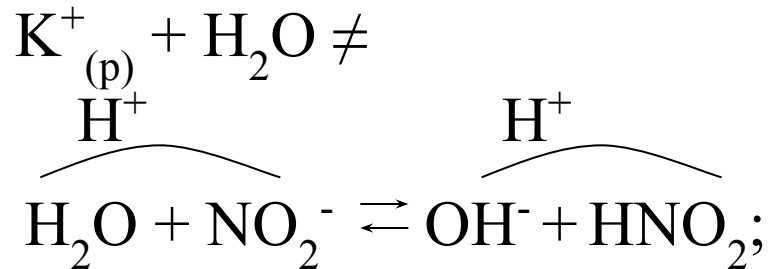
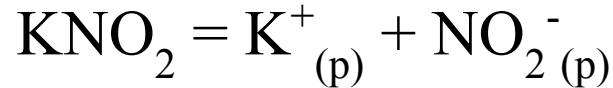
$$K_{\text{к}} \text{NH}_4^+ = 5,75 \cdot 10^{-10}$$



$$pH < 7$$

# Сольволиз и гидролиз

II. обратимый



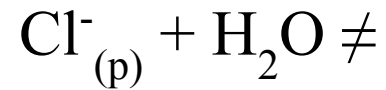
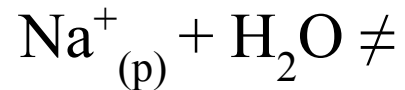
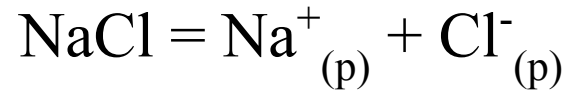
$$\frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{0\text{KNO}_2}} = K_o = \frac{K_B}{K_K}$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_o \cdot C_{0\text{KNO}_2}} = \sqrt{\frac{K_B \cdot C_{0\text{KNO}_2}}{K_K \text{HNO}_2}}$$

$$\alpha_{\text{гидр.}} = \alpha_{\text{прот. NO}_2^-} \cong \sqrt{\frac{K_o}{C_{0\text{KNO}_2}}}$$

# Сольволиз и гидролиз

---



$$\alpha_{\text{гидр.}} = 0$$

$$\alpha_{\text{прот.}} = 0$$

$$pH=7 \\ (25^{\circ}\text{C})$$

# Сольволиз и гидролиз

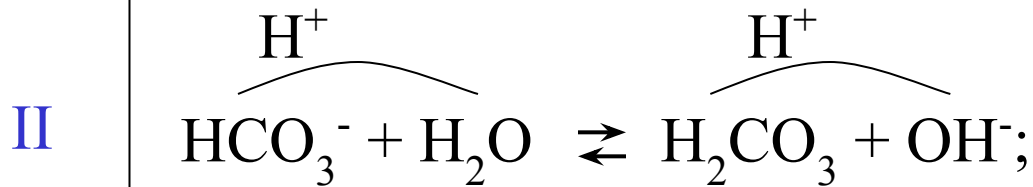
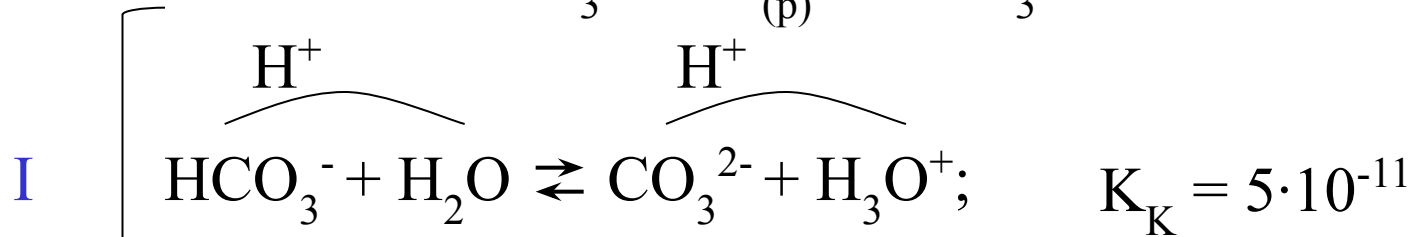
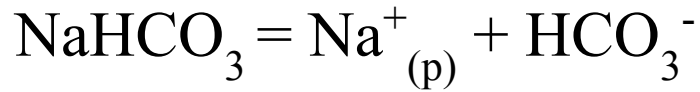
---

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.



# Солюволиз и гидролиз



$$K_O = \frac{K_B}{K_{H_2CO_3}} = \frac{10^{-14}}{4.27 \cdot 10^{-7}} \approx 2.2 \cdot 10^{-8}$$

$$\alpha_I = \sqrt{\frac{K K_{(I)}}{C_{0\text{HCO}_3^-}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-11}}{C_{0\text{HCO}_3^-}}}$$

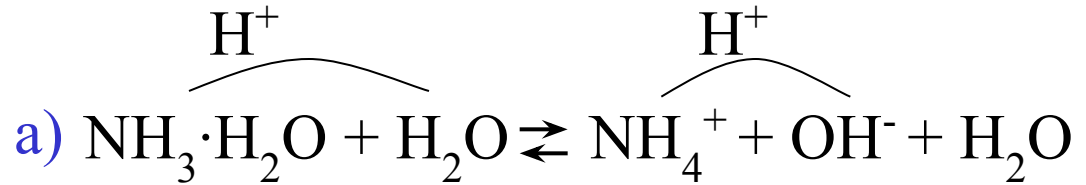
$$\alpha_{II} = \sqrt{\frac{K_{O(II)}}{C_{0\text{HCO}_3^-}}} = \sqrt{\frac{2.2 \cdot 10^{-8}}{C_{0\text{HCO}_3^-}}}$$

Чем больше  $K_K(0)$ , тем больше  $\alpha$ !

т.к.  $K_{OII} > K_{KI}$ , то гл. образом происходит процесс

# Сольволиз и гидролиз

a)  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = ?$   
 $C_0 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,025\text{M}$



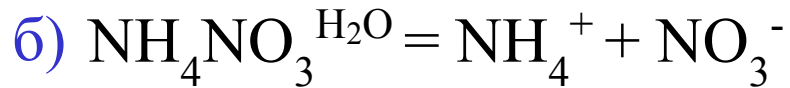
б)  $[\text{NH}_4^+] = ?$

$$K_o = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \approx \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{C_{0\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

$C_0 \text{NH}_4\text{NO}_3 = 0,025\text{M}$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_o \cdot C_{0\text{NH}_3}} =$$

$$= \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{NH}_4^+/\text{NH}_3}} \cdot C_{0\text{NH}_3}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-10}} \cdot 0,025} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$



$C_0 \rightarrow C_0 \quad [\text{NH}_4^+] = C_0 = 0,025 \text{ моль/л}$



# Сольволиз и гидролиз

$$V'_p = ?$$

$$\omega'_{\text{HCl}} = 26,2\% = 0,262$$

$$\rho'_p = 1.13 \text{ г/мл}$$

$$V_{\text{доб. H}_2\text{O}} = 0,025 \text{ л.} = 25 \text{ мл.}$$

$$\omega'' = 10\% = 0,1$$

$$m'_{\text{HCl}} = m''_{\text{HCl}}$$

$$\omega' = \frac{m'_{\text{HCl}}}{V'_p \cdot \rho'_p}$$

$$\omega'' = \frac{m''_{\text{HCl}}}{m_p''} = \frac{m''_{\text{HCl}}}{V'_p \cdot \rho'_p + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$V'_p \cdot \rho'_p \cdot \omega' = \omega'' (V'_p \cdot \rho'_p + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$V'_p = \frac{\omega'' \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega' \cdot \rho'_p - \omega'' \cdot \rho'_p} = \frac{0.262 \cdot 25 \cdot 1.0}{(0.262 - 0.1) \cdot 1.13} = \dots [\text{мл} \cdot \text{г} / \text{мл} \cdot \text{мл} / \text{г}] \dots [\text{мл}]$$