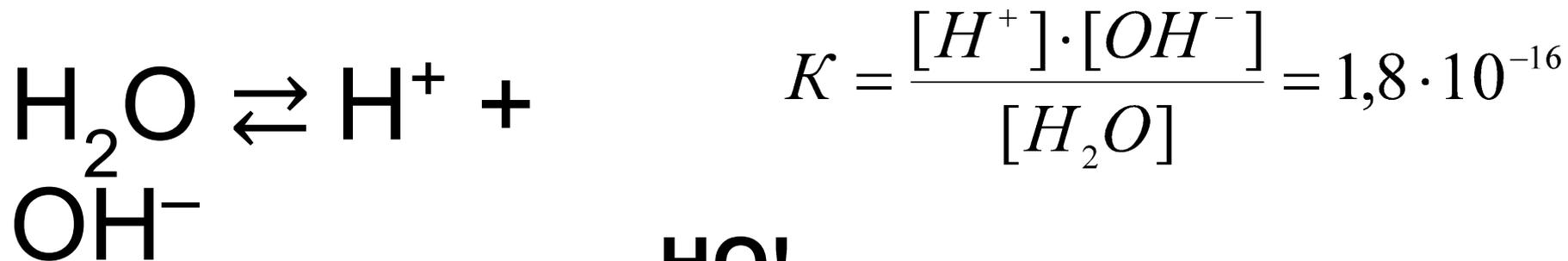


Ионные равновесия в растворах

Лекция 15 по курсу «Общая и неорганическая
ХИМИЯ»



Диссоциация воды



НО!

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

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} (298\text{K})$$

Ионное произведение воды

Постоянно для **всех** разбавленных растворов!

При 22°C степень электролитической диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-9}$, то есть из 555000000 молекул воды *диссоциирует одна*. Следовательно, вода – очень слабый электролит и для описания процесса ее диссоциации применим закон действующих масс.

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]},$$

где K - константа диссоциации воды равный $1,8 \cdot 10^{-16}$.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O]$$

Так как $[H_2O] = \text{const} = 55,56 \text{ моль/дм}^3$, то получим:

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

Постоянная K_w называется **ионным произведением воды**.

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} (298K)$$

Водородный показатель (pH)

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



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

$$10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$$

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

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$$

Кислая
среда

Нейтральная
среда

Щелочная
среда

-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15



Значения pH некоторых растворов

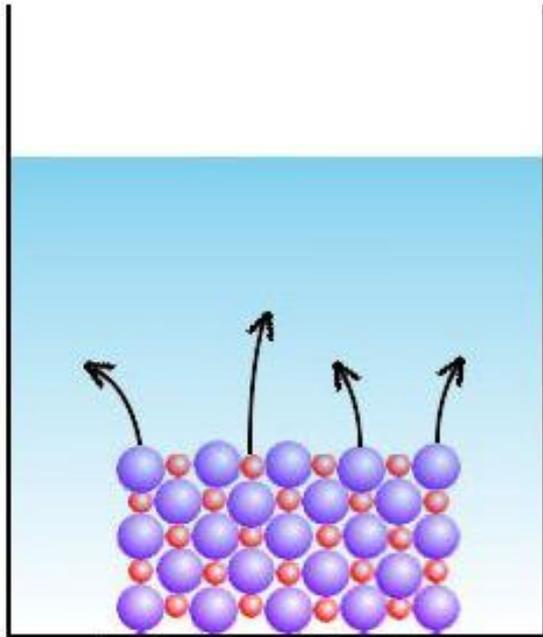
pH	Окраска индикатора	Пример раствора	Точный pH
0		HCl (1:10)	0.0
1		HCl (0.1 M)	1.0
2		Лимон	2.1
3		Яблочный сок, столовый уксус	2.3 – 2.7
4		Томатный сок	4.1
5		Черный кофе	5.0
6		Молоко	6.3
7		Чистая вода	7.0

Степень гидратации различных ионов и молекул неодинакова и зависит от размеров частиц и величины их заряда. *Чем больше заряд и меньше размеры иона, то есть выше удельная плотность заряда, тем больше степень гидратации.*

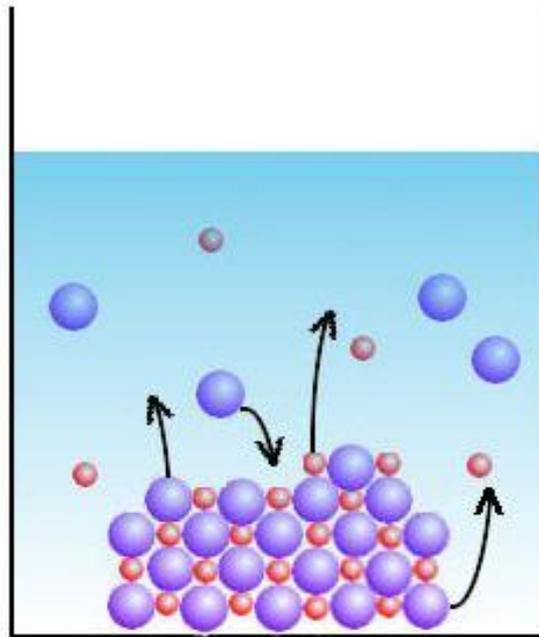
Недиссоциированные молекулы также в той или иной степени гидратированы, их гидратная оболочка возникает только вокруг полярных групп и потому может быть не сплошной.

Гидратация ионов в растворе влияет на их подвижность, причем зависимость обратно пропорциональная.

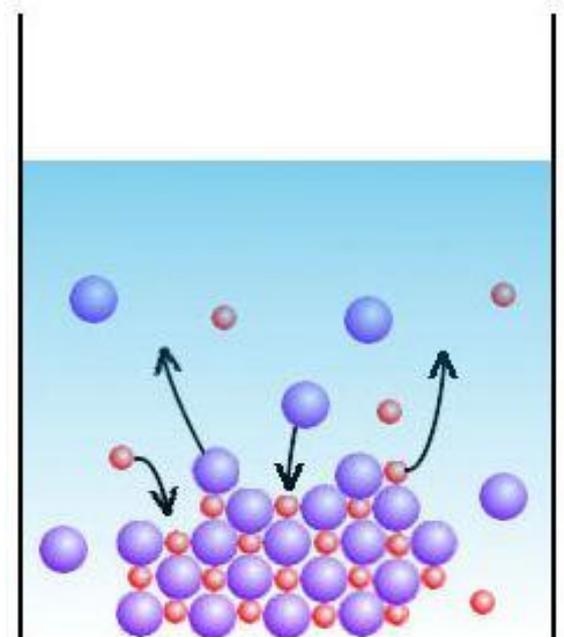
Равновесие растворения



Исходное
состояние

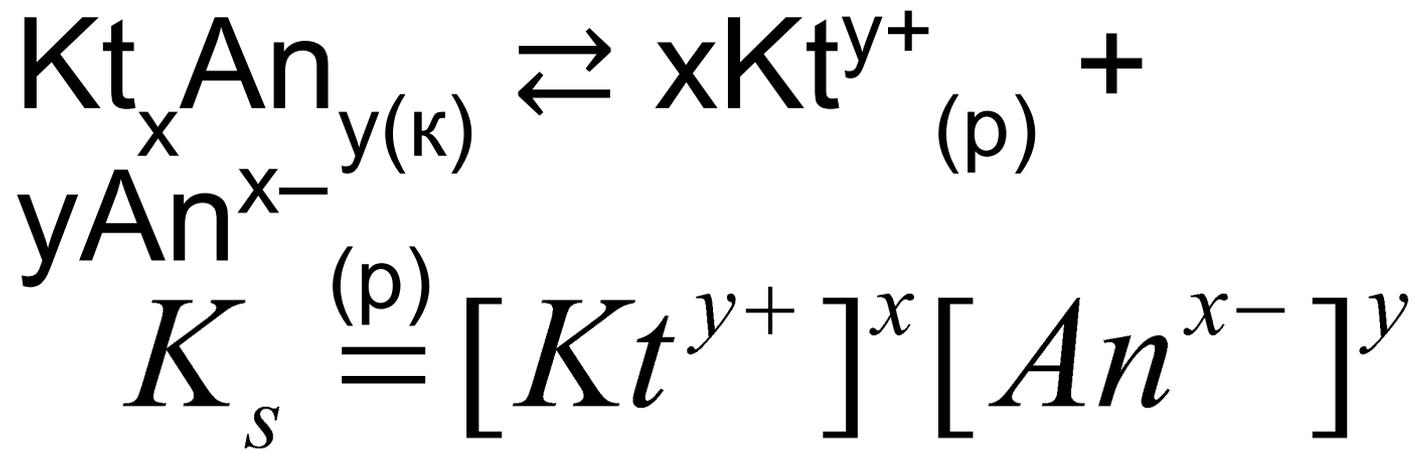


Растворение
началось



Равновесное
состояние

Константа (произведение) растворимости

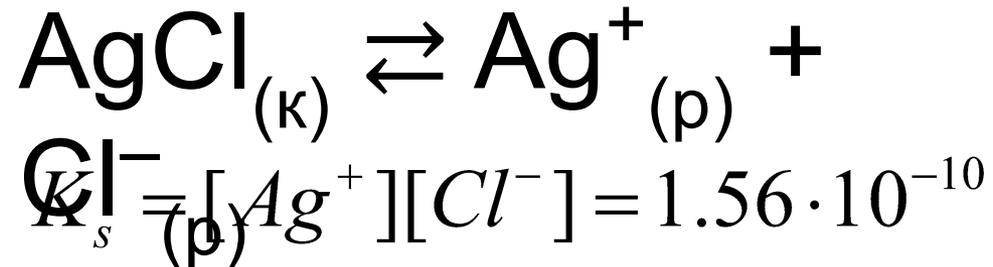


В старых книгах обозначают как ПР

**Применима только к малорастворимым и
нерастворимым электролитам!**

Расчет растворимости по K_s

а) В чистой воде



(размерность **моль²/дм²** подразумевается, но не пишется)

По уравнению реакции: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$

(т.к. никаких других источников ионов в растворе нет)

$$K_s = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{K_s} = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Нашли **концентрацию**. А растворимость?

Расчет растворимости по K_s (продолжение)

Растворимость (S) – масса вещества в **100 г**
растворителя

Допущения: $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ (для разб. растворов верно!)

$$m_{\text{AgCl}} \ll$$

В 1000 г ~~водного~~ раствора $1.25 \cdot 10^{-5}$ моль AgCl

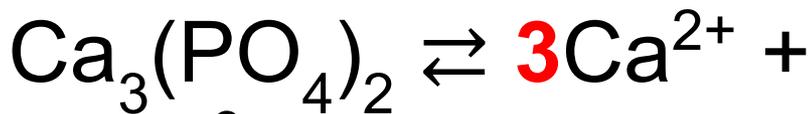
В 100 г воды $1.25 \cdot 10^{-6}$ моль AgCl

$$S_{\text{AgCl}} = 1.25 \cdot 10^{-6} \cdot 143.5 = 1.79 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Количество AgCl (моль)
в 100 г воды

M_{AgCl}
г/моль

Расчет растворимости солей с многозарядными ионами



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2.07 \cdot 10^{-33}$$

$$(3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108x^5 = 2.07 \cdot 10^{-33}$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{2.07 \cdot 10^{-33}}{108}} = (1.92 \cdot 10^{-35})^{\frac{1}{5}} = 1.13 \cdot 10^{-7}$$

$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1.13 \cdot 10^{-7} \cdot 310 = 3.53 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3$$

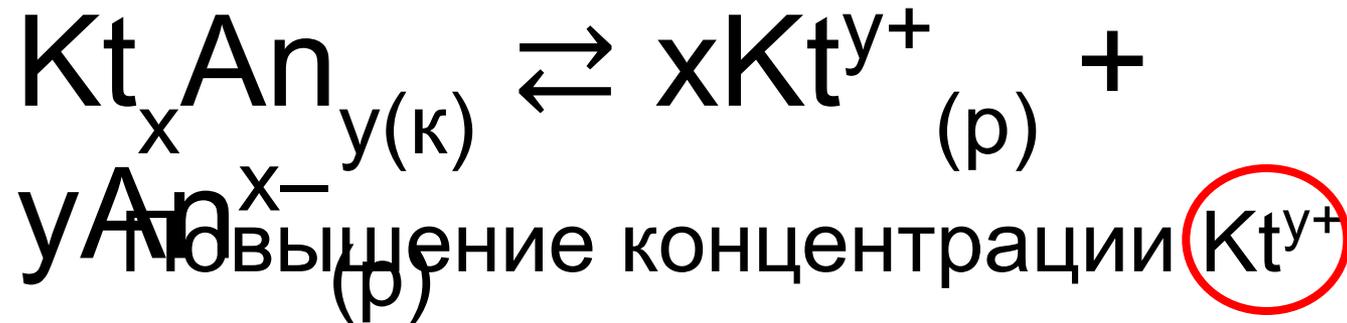
или $3.53 \cdot 10^{-6}$ г на 100 г растворителя

Способы смещения равновесия растворимости

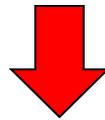
1. Повышение температуры – $S \uparrow$
2. Добавление одноименного иона – $S \downarrow$
3. Добавление реагента, участвующего в конкурирующем равновесии с катионом или анионом – $S \uparrow$
4. Добавление электролита, не имеющего общих ионов – обычно S немного \uparrow (солевой эффект).

Причина: количество ионов $\uparrow \Rightarrow$ взаимодействие между ними $\uparrow \Rightarrow$ активность ионов \downarrow

Влияние одноименных ионов



$$K_s = [Kt^{y+}]^x [An^{x-}]^y = \text{const}$$

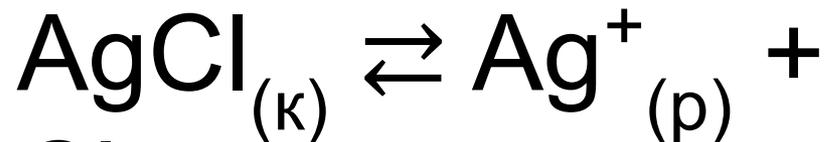


Автоматически снижается концентрация An^{x-} !
(произведение должно остаться постоянным)

Расчет растворимости по K_s

б) В растворе с **одноименным** ионом:

Рассчитаем S_{AgCl} в **0,01М** растворе **NaCl**



$$Cl^-_{(р)} \quad [Ag^+] = x, [Cl^-] = 0,01 + x$$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = x(0,01 + x) = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

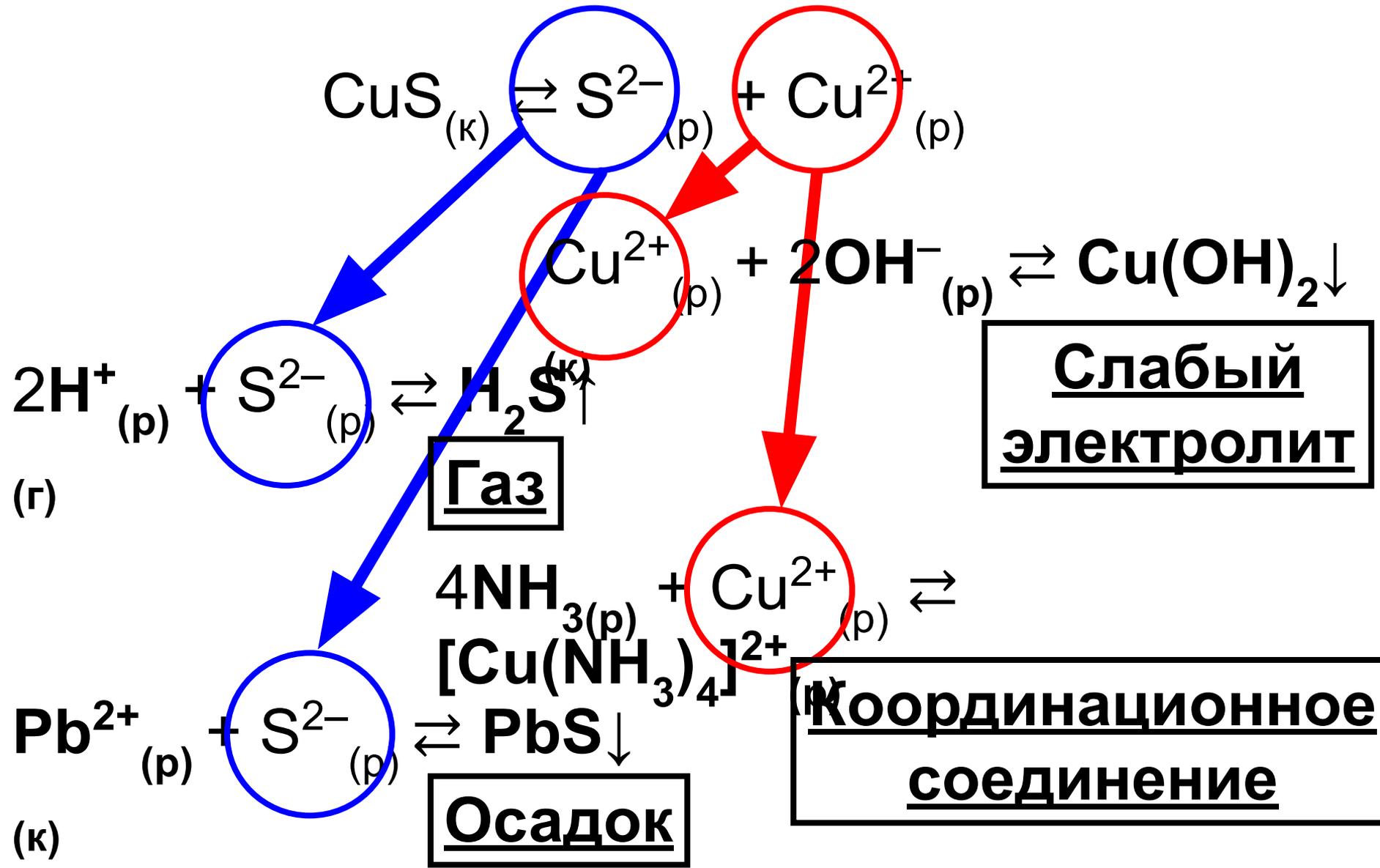
Поскольку $x \ll 0,01$, то:

$$K_s \approx 0,01x \Rightarrow x = 1,56 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$$

А в чистой воде? $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$

Растворимость уменьшилась в 800 раз!

Что такое «конкурирующее равновесие»?



Ионообменные реакции.

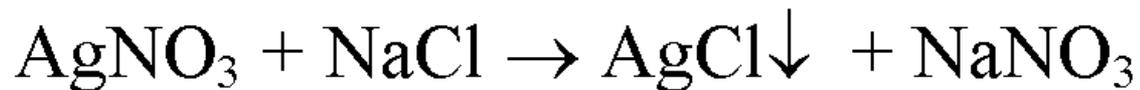
Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, входящих в соединения, называются ионообменными реакциями.

Правило Бертолле: *равновесие в ионообменных реакциях смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений.*

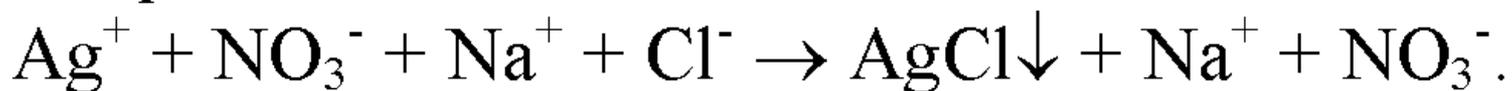
В соответствии с этим направление реакций ионного обмена определяется следующим эмпирическим правилом: *ионные реакции протекают в сторону образования осадков, газов, слабых электролитов, комплексных ионов.*

При написании уравнений ионных реакций сильные электролиты пишут в диссоциированном виде, слабые – в недиссоциированном.

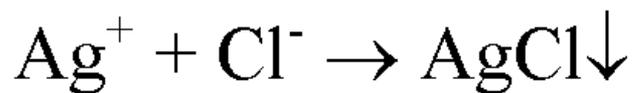
Образование осадков:



В растворе:



Исключим ионы, которые не взаимодействуют, тогда уравнение имеет вид:

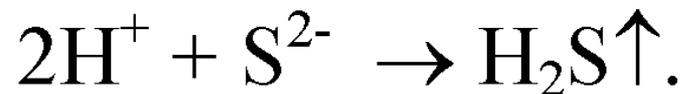
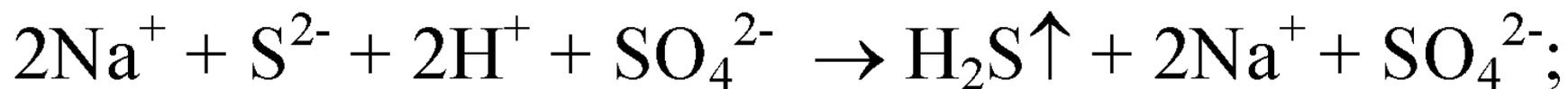
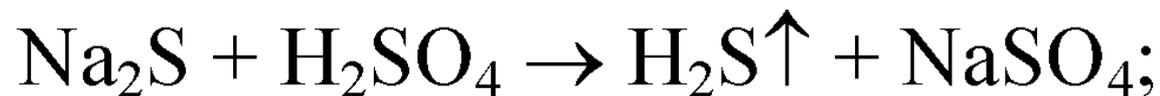


Уравнения такого вида называются ионными.

Ионное уравнение получения гидроксида железа запишется следующим образом:

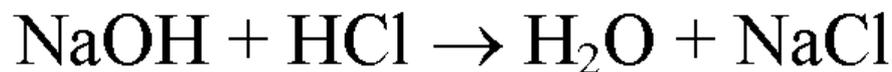


Образование газов:

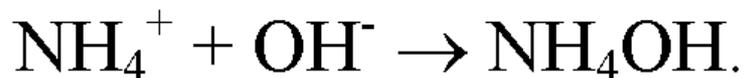


Образование слабых электролитов:

Образование воды. Реакция, протекающая с образованием воды при взаимодействии ионов водорода (точнее, ионов гидроксония) и гидроксид – ионов, называется реакцией нейтрализации.



Образование слабого основания.



Образование слабой кислоты.

