

## Тема 9 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

- 1 Электролиты и неэлектролиты.
- 2 Теория электролитической диссоциации.
- 3 Степень и константа диссоциации.
- 4 Закон разбавления Оствальда.
- 5 Свойства кислот, оснований, солей с позиций теории электролитической диссоциации.
- 6 Теория сильных электролитов.
- 7 Равновесие в растворах электролитов.

### 9.1 ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

По электропроводности и особенностям передачи электрического тока вещества делятся на **проводники первого рода** (металлы), в которых электричество переносится за счет перемещения электронов, и **проводники второго рода**, в которых электричество передается с помощью ионов.

***Вещества, которые ни в расплавленном, ни в растворенном состоянии не проводят электрический ток, называют неэлектролитами.***

К неэлектролитам относятся соединения с ковалентными неполярными или малополярными связями: сахар, спирт, эфир, большинство органических соединений. Для растворов неэлектролитов характерны коллигативные свойства, которые линейно зависят от концентрации растворенного вещества и не зависят от его химической природы.

Проводники второго рода – это электролиты.

***Электролитом называется система, которая в расплавленном или в растворенном состоянии содержит положительно и отрицательно заряженные ионы, существующие независимо от внешних электрических и магнитных полей.***

Важным признаком электролитов является отклонение их растворов от законов Рауля и Вант-Гоффа. Для оценки степени этого отклонения был введен поправочный **изотонический коэффициент  $i$** , который показывает, во сколько раз реальные количественные характеристики коллигативных свойств растворов больше, чем соответствующие теоретически рассчитанные величины:

$$i = \frac{\Delta P_{\text{эксп}}}{\Delta P_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.эксп}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.эксп}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}} = \frac{\pi_{\text{осм.эксп}}}{\pi_{\text{осм.теор}}}$$

$$\Delta P_{\text{теор}} \quad \Delta t_{\text{зам.теор}} \quad \Delta t_{\text{кип.теор}} \quad \pi_{\text{осм.теор}}$$

Поскольку величины  $\Delta P$ ,  $\Delta t$  и  $\pi_{\text{осм}}$  являются функциями числа частиц растворенного вещества, то отклонение поведения растворов электролитов от законов, описывающих коллигативные свойства, обусловлено увеличением концентрации частиц вследствие образования ионов.

В зависимости от механизма возникновения ионов электролиты условно делятся на две группы: истинные и потенциальные.

**Истинные, или собственно электролиты** – это вещества с ионной кристаллической решеткой, которые распадаются на ионы при их расплавлении или растворении.

Возникновение ионов объясняется действием полярных молекул растворителя или нагреванием, приводящим к ослаблению, а затем и к полному разрыву химических связей, вызванному разрушением кристаллической решетки вещества. Полярные молекулы растворителя за счет электростатического взаимодействия как бы «вытягивают» из кристаллической решетки в первую очередь меньшие по размерам положительно заряженные ионы (рис. 9.1), что приводит к самопроизвольному «выпаданию» из решетки и отрицательно заряженных ионов с последующей их гидратацией.

*Процесс расщепления истинного электролита на ионы при расплавлении или под действием полярных молекул растворителя называется электролитической диссоциацией.*

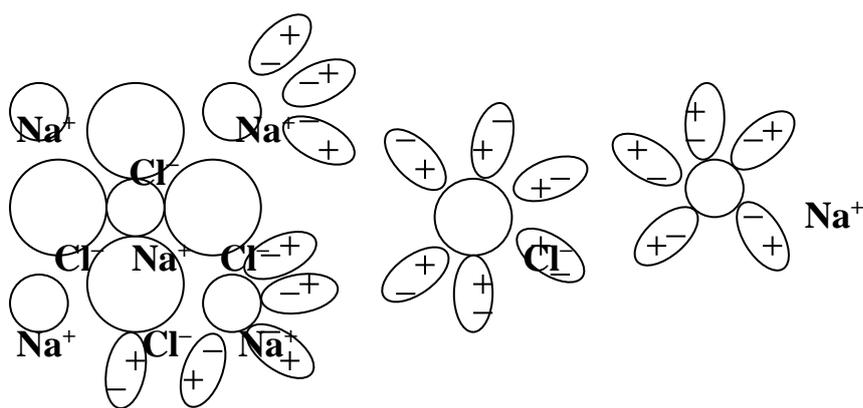


Рисунок 9.1 – Схема растворения ионного кристалла NaCl и образования гидратированных ионов

**Потенциальные электролиты** – это вещества с молекулярной кристаллической решеткой, которые в расплавленном состоянии не проводят электрический ток, но способны образовывать ионы при взаимодействии их молекул с полярными растворителями.

К ним относятся большинство кислот, некоторые основания (водные растворы аммиака  $\text{NH}_3$ , гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$ , органических аминов), галогениды алюминия и некоторых d-металлов.

Механизм образования ионов в потенциальных электролитах имеет свои особенности (рис. 9.2). В результате диполь-дипольного взаимодействия между полярной молекулой вещества и диполем растворителя полярные ковалентные связи сначала поляризуются еще больше, а затем и совсем разрываются; при этом образуются сольватированные ионы.

Относительно процесса образования ионов потенциальными электролитами термин “диссоциация” используется условно. По существу происходит

**ионизация** – образование ионов из полярной молекулы под воздействием диполей растворителя.

Однако в дальнейшем для упрощения мы будем называть диссоциацией оба механизма образования ионов.

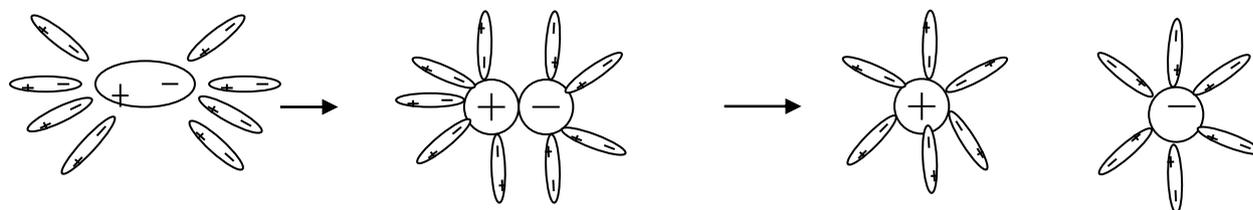


Рисунок 9.2 – Схема ионизации полярной молекулы потенциального электролита

## 9.2 ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Современная теория электролитической диссоциации формировалась на базе гипотезы Аррениуса о разложении молекул на ионы, гидратной теории Менделеева о химическом взаимодействии растворенного вещества с молекулами растворителя и работ Каблукова, посвященных сольватации ионов.

Теория электролитической диссоциации включает несколько положений.

**1** Растворение электролита сопровождается его разложением на положительно и отрицательно заряженные ионы, которые подвергаются сольватации (или гидратации, если растворителем является вода). Сольватированные ионы пребывают в неупорядоченном тепловом движении. Чтобы записать в общем виде уравнение электролитической диссоциации, происходящей в растворе, символами  $Kt$  и  $An$  обозначают соответственно катион и анион, а индексами  $x$  и  $y$  - количества ионов каждого знака:



Однако обычно пользуются упрощенными уравнениями, не учитывающими процесса гидратации:



При этом суммарный заряд анионов по абсолютной величине равен суммарному заряду катионов, поэтому электролит в целом электронейтрален. Например, при диссоциации сульфата алюминия суммарный заряд анионов равен  $-6n$ , а суммарный заряд катионов -  $+6n$ :



Свойства ионов отличаются от свойств атомов, из которых эти ионы образовались. Например, металлический Na взаимодействует с водой с выделением водорода, а ионы  $Na^+$  в подобную реакцию не вступают. Атомы Cl, образующие двухатомные молекулы  $Cl_2$ , обладают резким запахом и отравляющими свойствами, а ионы  $Cl^-$  совсем безвредны и лишены запаха. Ионы находятся в более устойчивом электронном состоянии, чем атомы, и могут состоять из одного атома ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) или из нескольких ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ). Большинство ионов имеют окраску, например,  $MnO_4^-$  – розового цвета,  $MnO_4^{2-}$  – зеленого,  $CrO_4^{2-}$  – желтого,  $Cr_2O_7^{2-}$  – оранжевого.

В растворах ионы хаотично перемещаются в разных направлениях.

**2** При пропускании электрического тока через раствор электролита ионы приобретают направленность движения: положительно заряженные перемещаются к катоду, поэтому называются **катионами**, а отрицательно заряженные (**анионы**) – к аноду.

**3** Электролитическая ионизация является обратимым процессом, т.е. одновременно с расщеплением молекул на ионы происходит обратный процесс – соединение ионов в молекулы, которое называется ассоциацией, или рекомбинацией.

**4** Электрическая проводимость и коллигативные свойства растворов электролитов пропорциональны общей концентрации молекул и ионов, поэтому при расчетах соответствующих величин применяют изотонический коэффициент  $i$ .

Законы, описывающие коллигативные свойства, для растворов электролитов приобретают вид

$$\begin{array}{ll}
 \text{I закон Рауля:} & \Delta p = i p_0 N_{\text{раств.вещ}} \cdot i; \\
 \text{II закон Рауля:} & \Delta t_{\text{кип}} = i K_E C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = i K_K C_m. \\
 \text{закон Вант-Гоффа:} & \pi_{\text{осм}} = i R T C_M.
 \end{array}$$

**5** Количественными характеристиками процесса диссоциации служат степень и константа диссоциации.

### 9.3 СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

**Степень диссоциации  $\alpha$**  – это отношения концентрации электролита, распавшегося на ионы, к его общей концентрации в растворе

$$(9.1) \quad \alpha = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{общ}}}, \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V_{\text{дисс}}}{V_{\text{общ}}},$$

где  $C_{\text{дисс}}$  и  $C_{\text{общ}}$  – соответственно концентрация продиссоциировавшего электролита и общая концентрация, моль/л. Степень диссоциации выражается в долях единицы или в процентах.

#### Факторы, которые влияют на степень диссоциации $\alpha$

##### 1 Природа веществ.

Степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа зависимостью

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где  $n$  – общее количество ионов, образующихся при диссоциации электролита, например, для соли  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $n = 2 + 3 = 5$ .

В зависимости от величины степени диссоциации электролиты разделяют на группы.

**Сильными электролитами** считают те, у которых степень диссоциации в разбавленных растворах превышает 0,3 (или 30%), а **слабыми** – если она меньше 0,02 (2%); электролиты, имеющие промежуточные значения степени диссоциации, относятся к **электролитам средней силы**.

Иногда электролиты по их способности к диссоциации (в разбавленных растворах с концентрацией не выше 0,01-0,1н) разделяют более грубо: на сильные и слабые. К сильным электролитам относят вещества, которые в разбавленном растворе диссоциируют практически полностью: большинство солей; сильные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и прочие); гидроксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba); некоторые комплексные основания, например  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ .

Слабые электролиты даже в разбавленных растворах диссоциируют частично. К ним относятся большинство органических кислот и оснований, слабые неорганические кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HNO}_2$ ); основание  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ); некоторые соли, в особенности галогениды, например  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , а также большое количество комплексных ионов ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Hg}_4]^{2-}$  и т.д.).

Поскольку способность веществ к диссоциации зависит от многих факторов, то и степень диссоциации является функцией многих переменных.

2 *Строение молекул веществ.* Это влияние особенно наглядно при рассмотрении однопольных молекул, например, галогенводородных кислот  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ . При одинаковых концентрациях и температурах  $\alpha$  возрастает почти вдвое при увеличении длины и снижении энергии связи, т.е. при переходе от  $\text{HF}$  к  $\text{HI}$ .

Для молекул более сложного строения, способных диссоциировать на несколько ионов, процесс протекает ступенчато, поэтому степеней диссоциации может быть несколько. Например, для Сульфитной кислоты:



причем  $\alpha_1 \gg \alpha_2$ , т.к. оторвать ион  $\text{H}^+$  от нейтральной молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_3$  намного легче, чем от отрицательно заряженного иона  $\text{HSO}_3^-$ . Однако поведение любой кислоты характеризуется концентрацией ионов  $\text{H}^+$ , поэтому если отнести общее количество ионов  $\text{H}^+$  к количеству молекул  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (в начале диссоциации), можно получить среднее значение  $\alpha$ .

3 *Природа растворителя:* чем выше его диэлектрическая постоянная  $\epsilon$ , тем больше значение  $\alpha$ . Необходимо отметить, что природа растворителя влияет и на образование сольватов ионов: более полярные молекулы растворителя легче образуют сольваты. Некоторые ионы даже способны образовывать подобие постоянных соединений с растворителем. Так, ион водорода в воде изолированно существовать не может, он моментально гидратируется молекулой воды, превращаясь в ион гидроксония:



Но в уравнениях реакций для удобства принято писать просто  $\text{H}^+$ , имея в виду ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

4 *Температура.* Эта зависимость всегда однозначна: в соответствии с принципом Ле-Шателье степень диссоциации повышается при нагревании, поскольку расщепление молекул на ионы протекает с поглощением энергии.

5 *Концентрация раствора:* по мере разбавления раствора степень диссоциации увеличивается. Более подробно эту зависимость мы рассмотрим позднее.

Поскольку электролитическая диссоциация слабых электролитов является обратимым процессом, то она подчиняется закону действующих масс. Поэтому для электролитической диссоциации слабого электролита общего вида



константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y}{[\text{Kt}_x \text{An}_y]}, \quad (9.2)$$

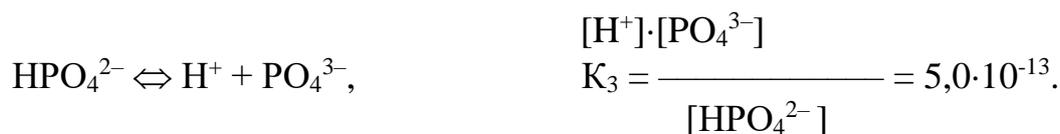
где  $[\text{Kt}^{y+}]$  и  $[\text{An}^{x-}]$  – концентрации соответственно катионов и анионов, а  $[\text{Kt}_x \text{An}_y]$  – концентрация недиссоциированных молекул.

*Константа равновесия  $K$ , описывающая процесс расщепления на ионы слабого электролита, называется **константой диссоциации**  $K_{\text{дисс}}$  и характеризует способность вещества распадаться в растворе на ионы.*

Чем меньше значение  $K_{\text{дисс}}$ , тем слабее электролит, и наоборот, большое значение  $K_{\text{дисс}}$  свидетельствует о высокой способности к диссоциации.

Важнейшая особенность константы диссоциации состоит в том, что ее величина не зависит от концентрации раствора, а зависит лишь от природы растворенного вещества и растворителя и от температуры.

Для электролитов, диссоциирующих ступенчато, каждой стадии диссоциации отвечает свое значение константы диссоциации. Например, для ортофосфорной кислоты:



Для общего процесса



Суммарная константа диссоциации

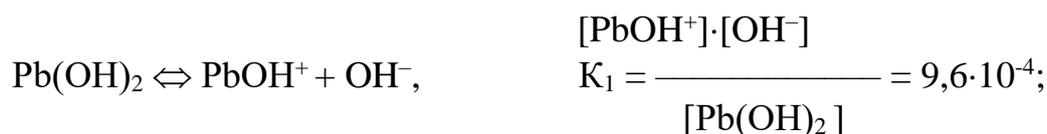
$$K_{\text{дис.общ}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 2,2 \cdot 10^{-22}$$

равна произведению констант диссоциации по всем трем ступеням:

$$K_{\text{дисс.общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

При этом  $K_1 > K_2 > K_3$ , поскольку отщепление иона  $\text{H}^+$  от нейтральной молекулы происходит значительно легче, чем от отрицательного однозарядного иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , тем более от отрицательного двухзарядного иона  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Из этого следует, что  $\text{H}_3\text{PO}_4$  сравнительно более сильная кислота, чем  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , а  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , в свою очередь, – чем  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Многокислотные гидроксиды тоже диссоциируют ступенчато, например:



## 9.4 ЗАКОН РАЗВЕДЕНИЯ

Связь между степенью диссоциации, концентрацией раствора и константой электролитической диссоциации устанавливает *закон разбавления Оствальда*. Для его вывода запишем уравнения электролитической диссоциации слабого бинарного электролита



Из уравнения видно, что в результате диссоциации образуется одинаковое количество катионов и анионов, т.е. их концентрации равны между собой и одновременно равны концентрации продиссоциировавшего электролита  $[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = [\text{KtAn}]_{\text{дисс}}$ .

Если обозначить исходную концентрацию электролита через  $C$  (моль/л), тогда концентрации ионов каждого знака с учетом степени диссоциации равны

$$[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = [\text{KtAn}]_{\text{дисс}} = \alpha C,$$

а концентрация недиссоциированных молекул определяется разностью между исходной концентрацией электролита и той, что подверглась диссоциации:

$$[\text{KtAn}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Подставляя значения концентраций в выражение константы диссоциации, получим

$$K = \frac{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}. \quad (9.3)$$

Уравнение (9.3) представляет собой математическое выражение закона **разбавления Оствальда**. В том случае, если электролит очень слабый, степень диссоциации имеет очень небольшое значение ( $\alpha \rightarrow 0$ ), которым можно пренебречь. Тогда знаменатель в уравнении (9.3) приравнивается единице ( $1 - \alpha \sim 1$ ), а закон разбавления преобразуется до упрощенного вида

$$K = \alpha^2 C, \quad (9.4)$$

откуда степень диссоциации

$$\alpha = \sqrt{K/C}. \quad (9.5)$$

Уравнение (9.5) дает возможность сформулировать закон **разбавления Оствальда**:

*по мере разбавления раствора (т.е. при уменьшении концентрации электролита) степень его электролитической диссоциации повышается.*

## 9.5 СВОЙСТВА КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

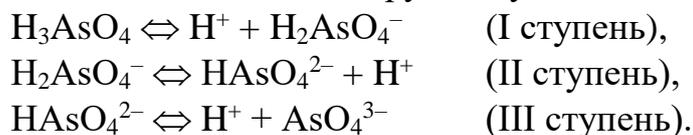
Каждый класс соединений имеет присущие для него свойства, обусловленные наличием некоторых общих признаков. Для кислот этим признаком являются входящие в состав их молекул ионы водорода.

**Кислотами** называются электролиты, которые при диссоциации в качестве

*положительно заряженных ионов образуют исключительно катионы водорода.*

Количеством ионов водорода, образующихся при диссоциации, определяется **основность** кислот. Так, HCl, HNO, CH<sub>3</sub>COOH – одноосновные кислоты, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – двухосновные, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> – трехосновные. Кислоты с большей основностью встречаются редко.

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, например:



С позиций теории электролитической диссоциации кислотой считается не только нейтральная молекула H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, но и отрицательно заряженные ионы, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> и HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, поскольку они тоже могут диссоциировать с образованием катиона H<sup>+</sup>.

У сильных кислот, которые подвергаются полной диссоциации, кислотные свойства проявляются в большей степени, у слабых – в меньшей. Силу кислоты можно определить по ее константе диссоциации: если K<sub>дисс</sub> > 10<sup>-2</sup>, кислоту считают сильной, если K<sub>дисс</sub> < 10<sup>-4</sup> – слабой. Кислоты с константами диссоциации в пределах 10<sup>-2</sup>-10<sup>-4</sup> относятся к кислотам средней силы.

Благодаря наличию ионов H<sup>+</sup> (точнее, гидратированных ионов водорода в виде катиона гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), все кислоты в водных растворах проявляют в той или иной мере общие признаки:

- способность реагировать с основаниями, т.е. вступать в реакции нейтрализации, сущность которых выражается сокращенной схемой: H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O;
- взаимодействие с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений до водорода, с выделением водорода H<sub>2</sub>;
- кислый вкус;
- изменение цвета индикатора. Например, окрашивание нейтрального лакмуса в красный цвет.

**Основания** – это электролиты, которые при диссоциации в качестве

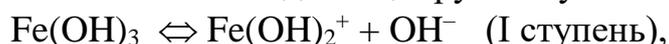
*отрицательно заряженных ионов образуют исключительно гидроксид-анионы.*

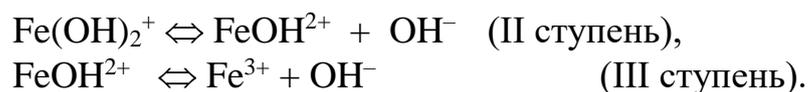
Сила оснований также характеризуется величиной константы диссоциации: чем выше значение K<sub>дисс</sub>, тем сильнее основание.

Растворимые в воде основания называются **щелочами**. К ним относятся гидроксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных металлов (Ca, Ba, Sr), а также слабое основание NH<sub>4</sub>OH.

Количество гидроксильных групп, входящих в состав основания, определяет его **кислотность**. Так, KOH – однокислотное основание, Fe(OH)<sub>2</sub> – двухкислотное.

Многокислотные основания диссоциируют ступенчато, например:





Гидроксильные группы придают основаниям определенные общие свойства:

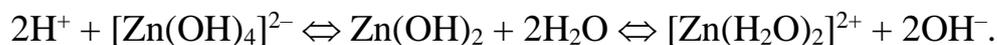
- способность взаимодействовать с кислотами (реакции нейтрализации);
- своеобразный «мыльный» вкус;
- изменение окраски индикатора, например, нейтрального лакмуса – в синий цвет, фенолфталеина – в малиновый.

Особое место занимают амфотерные гидроксиды, проявляющие в зависимости от условий свойства кислот или оснований. Они могут диссоциировать с образованием ионов  $\text{H}^+$  или ионов  $\text{OH}^-$ :



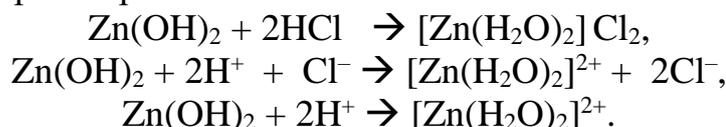
Таким образом, в растворе амфотерного электролита устанавливается сложное равновесие, в котором принимают участие продукты диссоциации как по типу кислоты, так и по типу основания.

Амфотерность обуславливается небольшим различием энергии связей  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{Me}-\text{O}$ , поэтому реакции с разрывом той или иной связи вероятны практически в одинаковой мере. Амфотерными свойствами обладают основания  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и ряд других. Например, равновесие для гидроксида цинка может быть выражено схемой

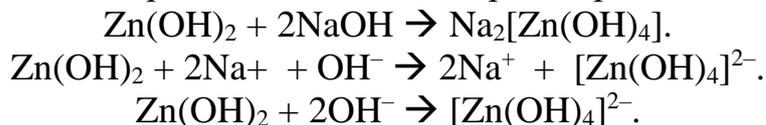


При взаимодействии с кислотами  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  проявляет свойства оснований, а со щелочами ведет себя подобно слабой кислоте, но в обоих случаях в результате взаимодействия образуются соли.

Основные свойства гидроксида цинка можно подтвердить на примере взаимодействия с раствором соляной кислоты:



а кислотные свойства – при взаимодействии с раствором щелочи:



Совокупность этих особенностей и служит доказательством амфотерного характера основания.

**Соли** – это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы

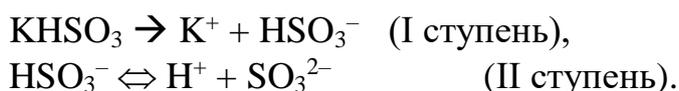
*металлов (или катион аммония  $\text{NH}_4^+$ ) и анионы кислотных остатков.*

Однако необходимо иметь в виду, что это определение касается только средних солей, например:

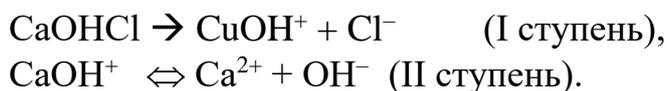


Следует обратить внимание, что в уравнениях электролитической диссоциации средних солей, большая часть которых относится к сильным электролитам и подвергается полной диссоциации, вместо знака обратимости ( $\rightleftharpoons$ ) записывают стрелку ( $\rightarrow$ ).

При диссоциации кислых солей, протекающих ступенчато, кроме катионов металла, образуется и ион водорода:



Основные соли тоже диссоциируют ступенчато и образуют не только анионы кислотных остатков, но и гидроксид-анионы:



## 9.6 ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Современная теория сильных электролитов, наибольший вклад в разработку которой внес П.Дебай, учитывает электростатическое взаимодействие между ионами. Основные идеи этой теории можно свести к нескольким ключевым моментам.

**1** Сильные электролиты в разбавленных растворах подвергаются полной необратимой диссоциации на ионы, поэтому *не подчиняются закону действующих масс и закону разбавления Оствальда*. Поскольку сильные электролиты диссоциированы на ионы нацело, то  $\alpha = 1$ . Однако степень диссоциации, которая определяется с помощью нескольких независимых методов, на самом деле оказывается меньше 1.

*Величина степени диссоциации сильных электролитов, установленная экспериментально, называется кажущейся степенью диссоциации.*

**2** Отклонение степени диссоциации от единицы описывается моделью ионных атмосфер, образующихся благодаря электростатическому взаимодействию большого количества ионов друг с другом и с диполями растворителя. Согласно этой теории каждый ион рассматривается как условный центр, окруженный сферой из множества ионов обоих знаков, однако число ионов, противоположно заряженных относительно центрального иона, преобладает над количеством одноименных ионов. Суммарный заряд ионной атмосферы

равен заряду центрального иона, но противоположен ему по знаку, поэтому можно сформулировать упрощенное определение:

**Ионная атмосфера** – это слой противоположно заряженных ионов, окружающих конкретный ион с определенным знаком заряда и стремящихся приблизиться к нему вследствие действия сил электростатического притяжения.

Плотность ионной атмосферы возрастает с повышением концентрации электролита и уменьшается с ростом температуры. При тепловом движении ионная атмосфера препятствует перемещению центрального иона. Особенно заметным тормозящее влияние ионной атмосферы становится, если приложить разность потенциалов к раствору электролита, поскольку направление ее движения противоположно направлению движения центрального иона.

**3** Под влиянием сил межионного взаимодействия электролит проявляет себя так, будто его концентрация меньше реальной. Для учета этого явления используется понятие активности.

**Активность** – это эффективная концентрация, в соответствии с которой

*электролит проявляет себя в действии.*

*Активность – это величина, при подстановке которой в термодинамические*

*уравнения, рассчитанные значения совпадают с экспериментальными.*

Активность  $a$  (моль/л) связана с концентрацией зависимостью

$$a = f C,$$

где  $f$  – коэффициент активности, безразмерная величина, определяемая экспериментально. Если  $f < 1$ , то наблюдается электростатическое взаимодействие ионов в растворе  $a < C$ . Если же  $f \sim 1$ , то взаимодействие между ионами практически отсутствует и  $a \sim C$ .

Теория сильных электролитов объясняет их поведение только в разбавленных растворах, однако для концентрированных растворов она малоприменима. Другой ее недостаток заключается в невозможности учесть химические процессы в растворах электролитов, в частности, явление сольватации.

## 9.7 РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Благодаря наличию ионов, равновесие в растворах электролитов существенно отличается от равновесия обратимых реакций в газовой фазе или в

растворах неэлектролитов. Взаимодействие ионов между собой и с недиссоциированными молекулами, а также с полярным растворителем, может приводить к изменению степени диссоциации и растворимости.

Обязательным условием протекания реакций между электролитами является удаление из раствора тех или иных ионов, т.е. реакции в растворах электролитов всегда направлены в сторону образования менее диссоциированных или менее растворимых веществ.

### 9.7.1 СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Если в раствор слабого электролита ввести другой электролит, имеющий с первым общий ион, то степень диссоциации слабого электролита становится еще меньшей, поскольку согласно принципу Ле-Шателье происходит смещение равновесия в сторону обратной реакции.

*Введение одноименных ионов в раствор слабого электролита уменьшает его степень диссоциации.*

Это явление используется при получении **буферных растворов**, в которых концентрация ионов  $H^+$  практически не изменяется даже после добавления к ним небольших количеств кислот, щелочей или при разбавлении.

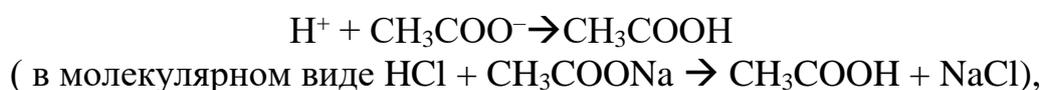
Для примера рассмотрим ацетатный буфер, содержащий слабую уксусную кислоту  $CH_3COOH$  и хорошо растворимую соль этой кислоты  $CH_3COONa$ . В этом буфере кислота является слабым электролитом и диссоциирует в незначительной степени:



а соль как сильный электролит распадается на ионы полностью:

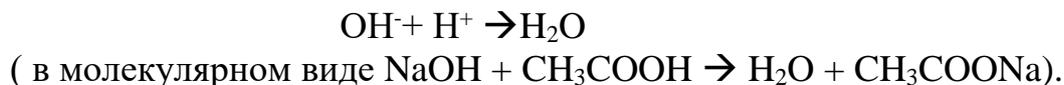


При добавлении к ацетатному буферу небольших количеств сильной кислоты (например,  $HCl$ ) водородные ионы этой кислоты связываются солью буфера с образованием малодиссоциирующего соединения – слабой кислоты:



поэтому рН раствора почти не изменяется.

Добавление небольших количеств щелочи тоже не изменяет рН среды, поскольку гидроксильные ионы щелочи связываются кислотой буфера с образованием слабого электролита – воды:

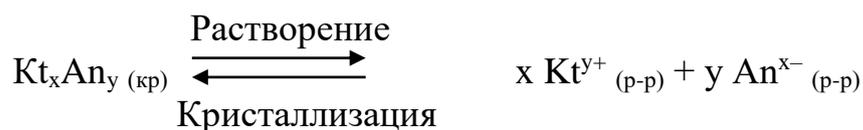


Буферные растворы играют важную роль в природе и технике. В организмах животных и человека за счет действия буферов поддерживаются определенные постоянные значения рН всех физиологических жидкостей. При проведении множества технологических процессов постоянство рН среды также обеспечивается введением буферных систем.

### 9.7.2 ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Вещества, обладающие ограниченной растворимостью в воде, склонны к образованию систем, в которых осадок малорастворимого вещества находится в состоянии равновесия с его насыщенным раствором. Вследствие динамического характера равновесия скорость растворения осадка совпадает со скоростью обратного процесса – кристаллизации из насыщенного раствора.

Таким образом, если поместить в воду осадок малорастворимого электролита, происходит его частичное растворение, в результате чего в растворе появляются катионы и анионы этого электролита. По достижении насыщения из раствора начинается кристаллизация и устанавливается динамическое равновесие:



Поскольку это гетерогенный процесс, протекающий на поверхности твердой фазы, концентрация которой считается постоянной, константа равновесия определяется только концентрациями (или активностями) ионов в насыщенном растворе:

$$K_p = [\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y .$$

Эта величина называется произведением растворимости и обозначается ПР. Для рассмотренного случая

$$\text{ПР}_{\text{Kt}_x\text{An}_y} = [\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y .$$

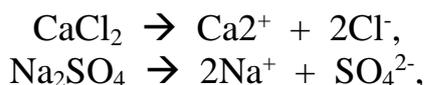
**Произведение растворимости** – это постоянная при данной температуре

*величина, которая количественно характеризует способность малорастворимых электролитов к растворению и определяется произведением концентраций ионов, возведенных в соответствующие степени.*

Значения произведений растворимости приводятся в специальных справочниках или рассчитываются по растворимости. И, наоборот, исходя из величины ПР можно рассчитать растворимость любой малорастворимой соли.

*Чем меньше величина произведения растворимости соли, тем хуже эта соль растворяется в воде.*

Поскольку ПР соли при определенной температуре является постоянной величиной, повышение концентрации одного из ионов, имеющих в растворе этой соли, приводит к уменьшению концентрации второго иона. Например, если к насыщенному раствору малорастворимой соли  $\text{CaSO}_4$  прилить немного раствора  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , каждая из которых имеет общий ион с  $\text{CaSO}_4$  и, являясь сильным электролитом, диссоциирует нацело:



это приведет к дополнительной кристаллизации  $\text{CaSO}_4$ , т.к. в соответствии с принципом Ле Шателье при увеличении концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  произойдет смещение равновесия в сторону обратной реакции:



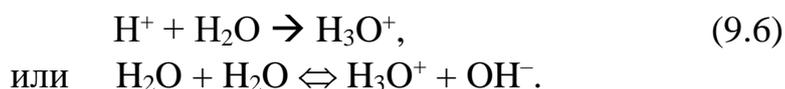
*Введение одноименного иона в раствор малорастворимого электролита уменьшает его растворимость.*

### 9.7.3 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ

Химически чистая вода является чрезвычайно слабым электролитом, т.к. ее диссоциация подавляется действием водородных связей, благодаря которым отдельные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  объединены в ассоциаты.

С другой стороны, значительная полярность ковалентных связей  $\text{O}-\text{H}$  служит причиной незначительной электролитической диссоциации (точнее – ионизации), которая осуществляется в две стадии по схеме:





Вторая стадия – гидратация ионов водорода с образованием ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , обусловленная малыми размерами иона  $\text{H}^+$  и его высокой поляризующей способностью – это необратимый процесс. Установлено, что константа равновесия второй стадии равна приблизительно  $10^{146}$ , т. е. ионы  $\text{H}^+$  гидратируются практически полностью.

Реакция, отвечающая уравнению



называется **автопротолизом воды**. Этот термин означает, что одна молекула воды отщепляет ион  $\text{H}^+$  (протон) и играет роль кислоты, а вторая, присоединяющая протон с образованием  $\text{H}_3\text{O}^+$ , – основания. Однако для удобства при записи диссоциации воды обычно пользуются уравнением  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ .

Константа диссоциации воды согласно закону действующих масс имеет вид

$$K = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad \text{или} \quad [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K\cdot[\text{H}_2\text{O}].$$

В приведенных уравнениях, как обычно, квадратные скобки обозначают молярную концентрацию.

Поскольку степень диссоциации воды очень мала (при  $22^\circ\text{C}$   $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$ ), то концентрация воды является по существу постоянной величиной, поэтому  $K\cdot[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$  и произведение концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  при постоянной температуре – тоже постоянная величина, получившая название **ионного произведения воды**:

$$[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9.8)$$

где  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  – ионное произведение воды, для которого приняты и другие обозначения:  $K_{\text{В}}$  или  $K_{\text{W}}$ .

Из уравнения  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

видно, что концентрации водородных и гидроксильных ионов равны между собой и в то же время равны концентрации протиссоциировавшей части воды:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha[\text{H}_2\text{O}]$ . Молярная концентрация воды рассчитывается по отношению количества вещества к объему:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{v}{V} = \frac{m}{M \cdot V}.$$

$$V \quad M \cdot V$$

Учитывая, что 1л воды при 22<sup>0</sup>С имеет массу приблизительно 1000г, получим молярную концентрацию воды:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тогда концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов составляют

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Откуда ионное произведение воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (22^{\circ}\text{C}).$$

Ионное произведение воды постоянно лишь при определенной температуре. С повышением температуры  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  увеличивается (табл. 9.1). Это обусловлено тем, что диссоциация воды – эндотермический процесс, который в соответствии с принципом Ле-Шателье, усиливается с возрастанием температуры и ухудшается при охлаждении.

Таблица 9.1 – Зависимость ионного произведения воды от температуры

$t^{\circ}, \text{C}$	0	18	22	25	50	75	100
$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	0,13	0,57	1,0	1,01	5,47	27,0	59,0

*Для воды и разбавленных водных растворов при постоянной температуре произведения концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов является величиной постоянной:*

$$[\text{H}^+ \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (22^{\circ}\text{C}). \quad (9.9)$$

Такое же значение  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  при 22<sup>0</sup>С имеют и водные растворы кислот и оснований. Поэтому, какой бы большой ни была концентрация ионов  $\text{H}^+$ , концентрация ионов  $\text{OH}^-$  не будет равна нулю или наоборот. Это дает возможность вычислить концентрацию  $[\text{H}^+]$  или  $[\text{OH}^-]$ , если одна из этих величин известна:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}. \quad (9.10)$$

Тем не менее вести расчеты  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  с отрицательным показателем степени не совсем удобно, поэтому по предложению Серенсена (1909г.) используется **водородный показатель рН** – отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

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

По аналогии с ним был введен и **гидроксильный показатель рОН**:

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

Логарифмируя уравнения (9.9), получим

$$\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14. \quad (9.11)$$

Если перемножить все члены уравнения (9.11) на  $-1$ , то

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14,$$

или

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (9.12)$$

Рассмотрим возможные границы изменения водородного и гидроксильного показателей в зависимости от реакции среды раствора.

**В нейтральной среде** концентрации водородных и гидроксильных ионов равны между собой  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ , поэтому водородный показатель:  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = 7$ .

**В кислой среде** концентрация водородных ионов превышает концентрацию гидроксильных ионов  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , поэтому  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ , а значение  $\text{pH} < 7$ .

**В щелочной среде**  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  и  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ , поэтому  $\text{pH} > 7$ .

Растворы, значение рН которых изменяется от 0 до 3, считаются сильнокислыми, а при рН = 4-6 – слабокислыми. Слабощелочные растворы имеют рН = 8-10, а сильнощелочные – рН = 11-14. Если  $[\text{H}^+] < 1$  моль/л, то рН имеет отрицательные значения. Так, при  $[\text{H}^+] = 2$  моль/л  $\text{pH} = -\lg 2 = -0,3$ . Если  $[\text{H}^+] < 10^{-14}$  моль/л,  $\text{pH} > 14$ . Так, при  $[\text{H}^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$  моль/л,  $\text{pH} = 14,3$ .

Точное значение рН раствора можно рассчитать или определить экспериментально при помощи специальных методов. Однако для приблизительного нахождения рН можно воспользоваться индикаторами. Чаще всего это органические кислоты и основания, обладающие способностью изменять свое окрашивание в зависимости от реакции среды (табл. 9.2).

Таблица 9.2 – Кислотно–основные индикаторы

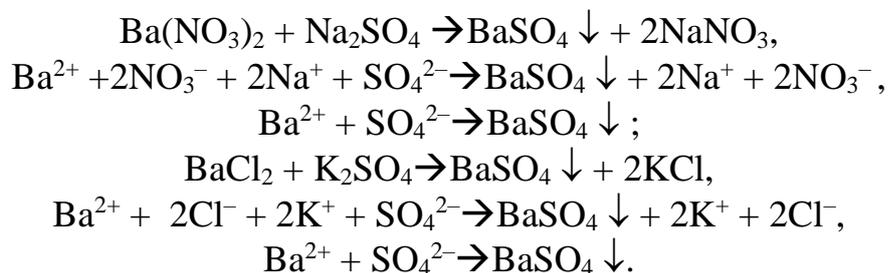
Название	Интервал перехода рН	Окрашивание в среде	
		кислой	щелочной
Фенолфталеин	8,2 – 10,0	Бесцветное	Малиновое
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	Розовое	Желтое
Метиловый красный	4,2 – 6,2	Красное	Желтое
Лакмус	6,0 – 8,0	Красное	Синее

#### 9.7.4 РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В соответствии с теорией электролитической диссоциации реакции в растворах электролитов происходят между ионами.

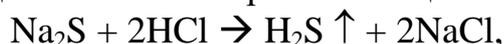
*Реакции между ионами в растворах протекают только в том случае, если вследствие их взаимодействия образуется осадок, летучее соединение или слабый электролит, что способствует смещению равновесия в сторону прямой реакции.*

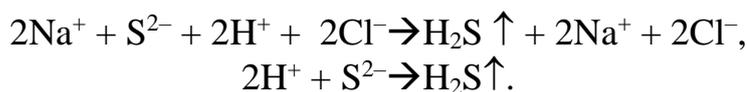
Рассмотрим пример **образования осадка**. Если к раствору соли бария прибавить раствор, содержащий сульфат-ионы, то выпадает осадок  $\text{BaSO}_4$ . Это взаимодействие отражается с помощью молекулярных и ионных уравнений реакции:



Сокращенные ионные уравнения доказывают, что фактически реакция проходит между ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , поэтому именно сокращенные ионные уравнения отражают суть химизма процесса.

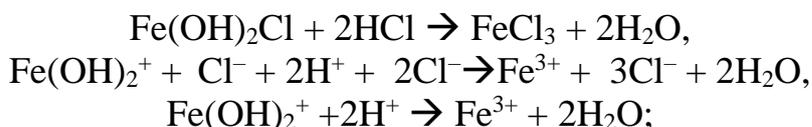
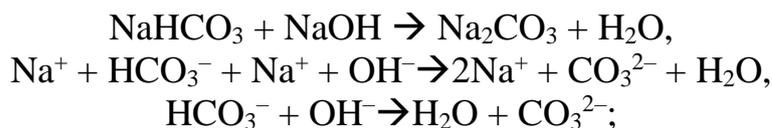
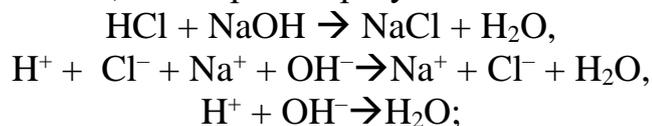
Примерами **образования летучего вещества** могут быть реакции, вследствие которых выделяются газообразные вещества:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и т.п.



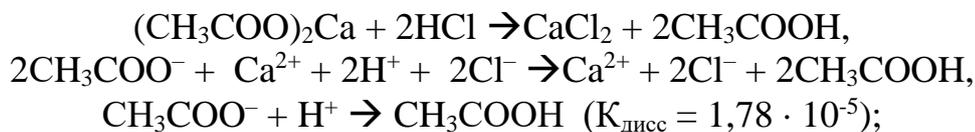
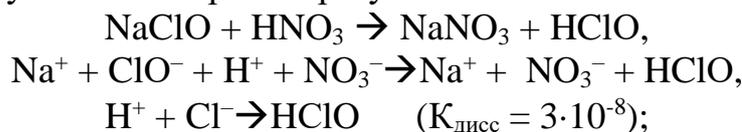


Примерами образования малодиссоциированных соединений могут быть:

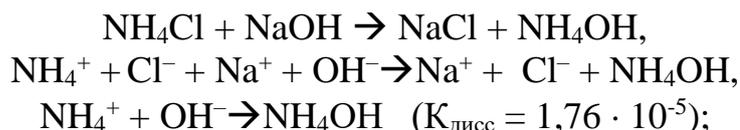
- реакции нейтрализации, в которых образуется вода:



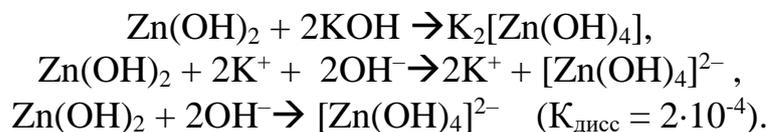
- реакции, в результате которых образуется слабая кислота:



- реакции образования слабого основания:



- реакции образования комплексных ионов:



### 9.7.5 ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Гидролизом солей называется взаимодействие их составных частей с водой, приводящее к образованию слабого электролита: кислоты или основания, кислой или основной соли.**

Гидролиз представляет собой реакцию обменного разложения соли водой, т.е. процесс, обратный реакции нейтрализации. Гидролиз – это равновесный процесс, поэтому можно создать условия, при которых соль будет подвергаться полному гидролизу или совсем не гидролизироваться благодаря смещению химического равновесия в направлении обратной реакции.

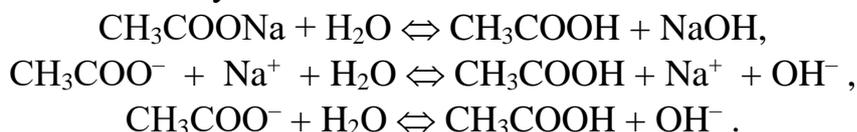
Гидролизу подвергаются лишь те соли, содержащие кислотные остатки слабых кислот или катионы слабых оснований. Соль, в состав которой входит катион сильного основания и анион сильной кислоты, в реакцию гидролиза не вступает, поскольку катионы и анионы таких солей не связывают ионы воды, и следовательно, не смещают ионное равновесие.

В зависимости от природы соли гидролиз разделяют на три типа.

**I тип – гидролиз солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами.**

К таким солям относятся  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  и т.п.

Если соль содержит однозарядный кислотный остаток, то реакция гидролиза протекает в одну стадию:



Из сокращенного ионного уравнения видно, что в реакцию гидролиза вступает лишь анион, и в результате получается малодиссоциированное соединение – слабая уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и некоторый излишек гидроксид-ионов, обуславливающих щелочную реакцию среды и  $\text{pH} > 7$ .

Поскольку гидролиз – это обратимый процесс, он подчиняется закону действующих масс и его можно характеризовать константой равновесия

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Однако в разбавленных растворах  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ , поэтому

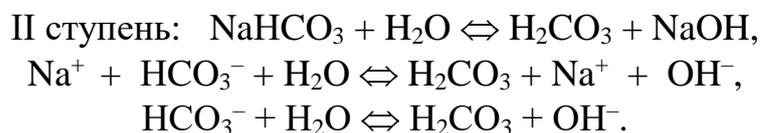
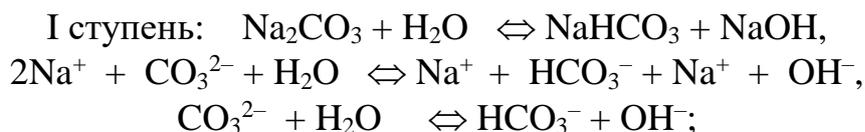
$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}}. \quad (9.13)$$

Эта величина получила название **константы гидролиза**. Умножим числитель и знаменатель уравнения (9.13) на  $[\text{H}^+]$ :

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.кисл}}}. \quad (9.14)$$

Из уравнения (9.14) вытекает: чем меньше значение константы диссоциации кислоты (т.е. чем более слабая кислота), тем больше величина  $K_{\text{гидр}}$  и тем сильнее гидролизуется соль.

Если в составе соли присутствует многозарядный анион слабой кислоты, то такая соль гидролизуеться ступенчато:



Растворы этой соли имеют щелочную среду и  $\text{pH} > 7$ .

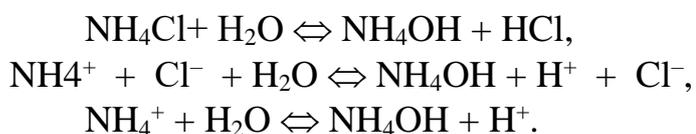
Необходимо отметить, что при обычных условиях гидролиз, как правило, ограничивается первой стадией, поскольку ионы  $\text{OH}^-$ , которые при этом образуются, смещают согласно принципу Ле-Шателье гидролитическое равновесие по второй ступени в сторону обратной реакции.

К такому же выводу можно прийти, сравнивая величины констант диссоциации кислот  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которые получаются соответственно по первой и второй ступням гидролиза:  $K_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ;  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ . Понятно, что соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , образованная более слабой кислотой  $\text{HCO}_3^-$ , будет гидролизываться сильнее, чем соль  $\text{NaHCO}_3$ , образованная менее слабой кислотой  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Итак,  $K_{\text{гидр Na}_2\text{CO}_3} > K_{\text{гидр NaHCO}_3}$ . Однако, если по какой-то причине необходимо усилить гидролиз, можно прибавить небольшое количество кислоты для связывания гидроксид-ионов ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) или больше разбавить раствор: увеличение количества  $\text{H}_2\text{O}$  смещает равновесие вправо. И наконец, учитывая, что гидролиз относится к эндотермическим процессам, для смещения равновесия в направлении прямой реакции необходимо повысить температуру.

Из рассмотренных примеров вытекает вывод:

***соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуеться по аниону, при этом образуется слабая кислота (или кислая соль), а раствор приобретает щелочную реакцию среды ( $\text{pH} > 7$ ).***

**II тип – гидролиз солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  и др.). При однозарядном катионе гидролиз происходит в одну стадию:**



Излишек ионов  $\text{H}^+$  обуславливает кислую реакцию среды и  $\text{pH} < 7$ . Константа гидролиза этой соли

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (9.15)$$

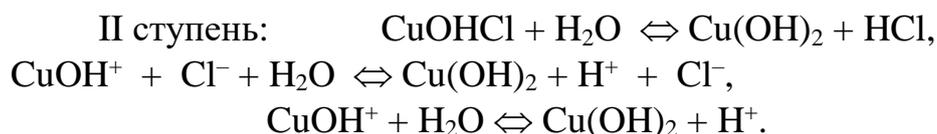
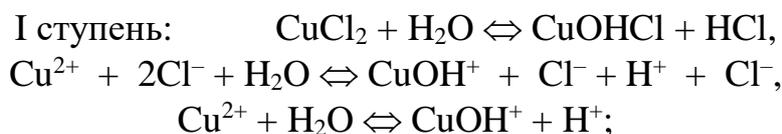
Умножив числитель и знаменатель уравнения (9.15) на  $[\text{OH}^-]$ , получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.осн}}}. \quad (9.16)$$

Итак, чем слабее основанное в результате гидролиза основание (или чем меньше значение  $K_{\text{дисс.осн}}$ ), тем больше константа гидролиза и тем сильнее гидролизуется соль.

Для подавления гидролиза необходимо подкислить раствор (увеличение концентрации  $\text{H}^+$  в соответствии с принципом Ле-Шателье смещает равновесие влево) или повысить концентрацию, поскольку уменьшение количества  $\text{H}_2\text{O}$  тоже будет способствовать протеканию обратной реакции. Можно также снизить температуру.

Для солей с многозарядными катионами гидролиз происходит ступенчато:



Излишек ионов  $\text{H}^+$  свидетельствует о кислой реакции среды и  $\text{pH} < 7$ . Каждой стадии отвечает своя константа гидролиза:

$$K_{\text{гидр. I, CuCl}_2} = \frac{[\text{CuOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс. CuOH}^+}}, \quad (9.17)$$

$$K_{\text{гидр. II, CuOHCl}} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CuOH}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс. Cu}(\text{OH})_2}}. \quad (9.18)$$

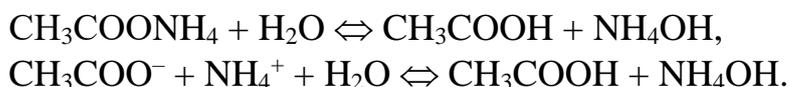
Поскольку  $K_{\text{дисс. Cu}(\text{OH})_2} > K_{\text{дисс. CuOH}^+}$ , то  $K_{\text{гидр I}} > K_{\text{гидр II}}$ , т.е. по первой ступени соль гидролизуется значительно больше, чем по второй.

Следовательно, соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуеться по катиону, при этом образуется слабое основание (или основная соль), а раствор приобретает кислую реакцию среды,  $pH < 7$ .

**III тип – гидролиз солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями.** Гидролиз таких солей протекает достаточно полно, а иногда и необратимо, поскольку вследствие гидролиза образуется два малодиссоциированных, летучих или малорастворимых соединения. Реакция среды в растворе солей этого типа наиболее часто бывает нейтральной ( $pH = 7$ ), но может быть слабокислой ( $pH \leq 7$ ), или слабощелочной ( $pH \geq 7$ ).

Рассмотрим каждый из таких случаев.

Гидролиз ацетата аммония:



В результате гидролиза этой соли образуются слабая кислота и слабое основание. Для того чтобы сделать вывод про  $pH$  раствора соли  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , необходимо сравнить силы обоих слабых электролитов по их константам диссоциации:

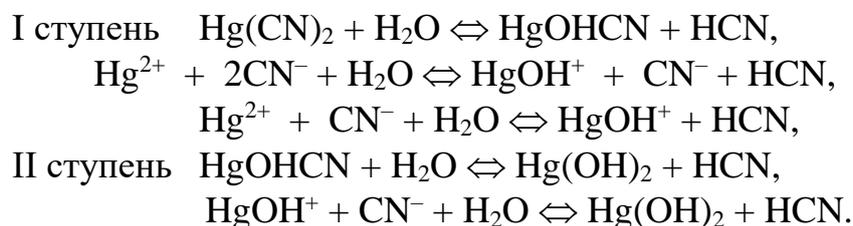
$$K_{\text{дисс.}\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{дисс.}\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Видно, что обе константы практически одинаковы, поэтому раствор соли  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  имеет нейтральную реакцию среды,  $pH = 7$ .

Для этого типа солей константа гидролиза учитывает константы диссоциации и кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр.}\text{CH}_3\text{COONH}_4} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.}\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{дисс.}\text{NH}_4\text{OH}}}. \quad (9.17)$$

В качестве другого примера рассмотрим гидролиз цианида ртути (II):



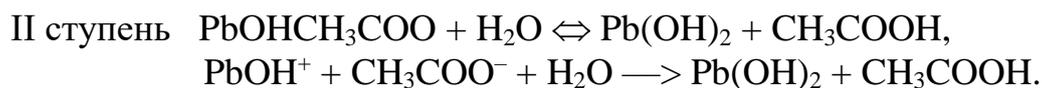
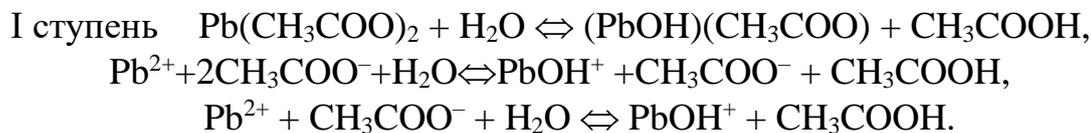
Следует уточнить, что основание  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  очень быстро разлагается на  $\text{HgO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но в приведенном примере это не показано.

Сравним константы диссоциации соответствующих электролитов:

$$K_{\text{дисс.}\text{Hg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-11}, \quad K_{\text{дисс.}\text{HgOH}^+} = 3,6 \cdot 10^{-14}, \quad K_{\text{дисс.}\text{HCN}} = 5 \cdot 10^{-15}.$$

Величина  $K_{\text{дисс. HCN}}$  на порядок превышает  $K_{\text{дисс. Hg(OH)}_2}$ , поэтому гидролиз по катиону в определенной мере преобладает над гидролизом по аниону, связывание ионов  $\text{OH}^-$  происходит сильнее, поэтому реакция среды – слабокислая и  $\text{pH} \leq 7$ .

Слабощелочная среда может получаться, например, при гидролизе соли  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ :



Для определения  $\text{pH}$  сравним константы диссоциации соответствующих электролитов:

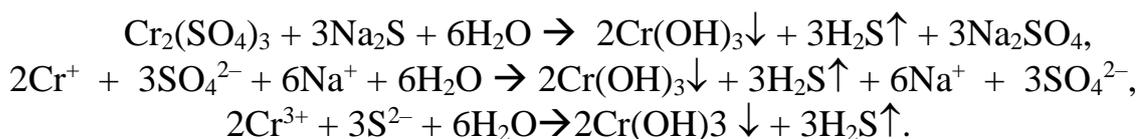
$$K_{\text{дисс. PbOH}^+} = 9,6 \cdot 10^{-4}; K_{\text{дисс. CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  значительно более слабый электролит, чем основание  $\text{PbOH}^+$ , то реакция среды в растворе соли  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  слабощелочная,  $\text{pH} \geq 7$ .

Некоторые соли, образованные очень слабыми кислотами и очень слабыми основаниями, гидролизуются не ступенчато, а подвергаются *полному необратимому гидролизу*, например:



Необратимый гидролиз также может наблюдаться при сливании растворов солей, которые гидролизуются по противоположным типам:



Как видно из уравнений, ионы  $\text{H}^+$  и ионы  $\text{OH}^-$  соединяются в прочные недиссоциирующие соединения (осадок и летучее вещество), поэтому реакция среды нейтральная и  $\text{pH} = 7$ .

Количественной мерой гидролиза, кроме константы гидролиза, может быть и другая характеристика – степень гидролиза  $h$ .

**Степень гидролиза  $h$**  – это отношение концентрации гидролизованной соли к ее общей концентрации:

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{\text{---}}.$$

$C_{\text{общ}}$

В отличие от  $K_{\text{гидр}}$ , которая не зависит от концентрации и при данной температуре является постоянной величиной для определенной соли, степень гидролиза зависит от концентрации раствора:  $h$  тем больше, чем меньше концентрация соли. На величину  $h$  влияет температура: при ее повышении гидролиз усиливается и соответственно увеличивается степень гидролиза. Кроме того, степень гидролиза зависит от природы соли: чем слабее кислота, анион которой образует соль, тем полнее происходит гидролиз; чем слабее основание, катион которой образует соль, тем больше значение  $h$ .

Для очень разбавленных солей выполняется зависимость, аналогичная уравнению Оствальда, связывающая степень гидролиза с концентрацией и константой гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = Ch^2 \quad \text{и} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C}}$$

В инженерной практике следует помнить, что растворы средних солей могут иметь значение рН, отличное от 7, а это определяет агрессивность среды при коррозионных процессах. Кроме того, необходимо знать средства, с помощью которых гидролиз может усиливаться или подавляться.

## БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ.

### **1. Определение, классификация, состав буферной системы.**

**Буферными системами называют растворы, сохраняющие постоянство концентрации водородных ионов при добавлении некоторого количества кислоты или щелочи, при разбавлении и концентрировании.**

Способность сохранять постоянное значение рН называется буферным действием. Буферные системы по составу бывают двух типов:

**а) из слабой кислоты и ее соли, образованной сильным основанием; б) из слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой.**

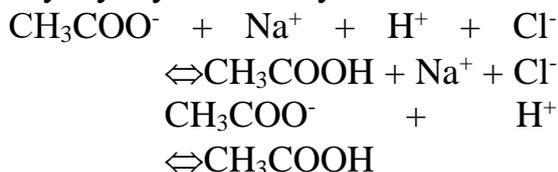
Например ацетатный буфер состоит из уксусной кислоты и ее натриевой соли (ацетата натрия), аммиачный - из гидроксида аммония и хлорида аммония, в состав гидрокарбонатного буфера входят угольная кислота и гидрокарбонат натрия. Буферными свойствами обладают растворы солей многоосновных кислот, например, фосфатный буфер содержит гидрофосфат и дигидрофосфат натрия или калия.

### **2. Механизм буферного действия.**

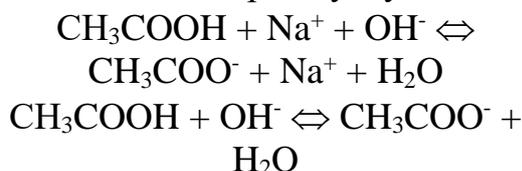
Рассмотрим ацетатный буфер, который содержит ионы:



Если к нему добавить кислоту, то ионы водорода будут взаимодействовать с анионами соли буфера, образуя слабодиссоциирующую уксусную кислоту:



Как видим, сильная соляная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой уксусной кислотой, диссоциация которой в присутствии ацетат-ионов подавлена. При добавлении щелочи гидроксид-ионы взаимодействуют с ионами водорода уксусной кислоты:



Щелочь заменяется эквивалентным количеством соли, не влияющей на pH раствора.

## 9.8 ВЫВОДЫ

Электролитическая диссоциация, в результате которой вещества распадаются на ионы при расплавлении или растворении в полярных растворителях, обуславливает ряд особенностей в поведении электролитов. В частности, повышенную электрическую проводимость их растворов или отклонения от коллегативных свойств.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации при расщеплении вещества на ионы суммарный заряд анионов равен по абсолютной величине суммарному заряду катионов, диссоциация является обратимым процессом, а ее количественной мерой служат степень и константа диссоциации, по величине которых электролиты подразделяют на сильные, слабые и средней силы.

Сильные электролиты в растворах диссоциируют необратимо и не подчиняются закону действующих масс. Для объяснения этого используются понятия кажущейся степени диссоциации, ионной атмосферы, активности и т.п.

С позиций теории электролитической диссоциации свойства кислот, оснований и солей в растворах получили качественно новое обоснование.

В растворах слабых электролитов, а также сильных малорастворимых электролитов устанавливается динамическое равновесие, которое смещается согласно принципу Ле Шателье при введении одноименных ионов.



	б) распад вещества на ионы под воздействием электрического тока; в) разложение вещества при высоких температурах; г) разложение вещества под действием магнитного поля?	4) г	
3	В каком ряду соли расположены в порядке увеличения количества ионов, образующихся при диссоциации 1 моля вещества: а) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б) $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , $\text{FeCl}_2$ ; в) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; г) $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
4	Сколько моль ионов натрия и фосфат-ионов образуется при диссоциации 1 моля $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ?	1) 3 и 4	
		2) 3 и 1	+
		3) 1 и 3	
		4) 1 и 4	
5	Во сколько стадий соответственно протекает электролитическая диссоциация мышьяковой ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) и йодной ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) кислот?	1) 3 и 5	+
		2) 4 и 6	
		3) 3 и 6	
		4) 4 и 5	
6	С помощью какой величины корректируют для электролитов расчеты коллигативных характеристик растворов: а) изотонический коэффициент; б) степень диссоциации; в) константа диссоциации; г) водородный показатель?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
7	Какой из перечисленных факторов оказывает влияние на процесс диссоциации и на величину степени диссоциации $\alpha$ : а) природа вещества и строение молекул; б) природа растворителя; в) температура; г) концентрация?	1) а, в	
		2) а, б	
		3) а, б, в	
		4) а, б, в, г	+
8	Из указанных кислот самой сильной является: а) $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; б) $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; в) $\text{HNO}_3$ ; г) $\text{HNO}_2$ .	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
9	Среди перечисленных веществ выберите те, которые являются сильными электролитами: а) $\text{NH}_4\text{OH}$ ; б) $\text{NaOH}$ ; в) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; г) $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; д)	1) б, е, з	+
		2) а, г, ж	
		3) в, д, ж	

	H <sub>2</sub> S; е)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; ж)HgCl <sub>2</sub> ; з) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; и) CH <sub>3</sub> COOH	4) а, д, и	
10	Какая величина характеризует способность электролита распадаться на ионы и определяться состоянием равновесия процесса диссоциации при данной температуре: а) степень диссоциации; б) константа диссоциации; в) изотонический коэффициент; г) концентрация?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
11	Какая из хлоросодержащих кислот является наиболее сильным электролитом? а) HClO; б) HClO <sub>2</sub> ; в) HClO <sub>3</sub> ; г) HClO <sub>4</sub>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
12	Среди перечисленных оснований выберите наиболее сильный электролит: а) CsOH; б) NH <sub>4</sub> OH; в) Mg(OH) <sub>2</sub> ; г) Fe(OH) <sub>2</sub>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
13	Диссоциация каких веществ протекает в разбавленных растворах по двум ступеням: а) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; б) HNO <sub>3</sub> ; в) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; г) Fe(OH) <sub>2</sub> ; д) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; е) Na <sub>2</sub> S?	1) б,в	
		2) в,е	
		3) а,г	+
		4) д,е	
14	На основании значений констант диссоциации сделайте вывод о том, какая кислота является наиболее слабой: а) HIO <sub>3</sub> : K = 1,6 · 10 <sup>-1</sup> ; б) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : K <sub>I</sub> = 2 · 10 <sup>-4</sup> , K <sub>II</sub> = 5,6 · 10 <sup>-11</sup> ; в) H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> : K <sub>I</sub> = 1,7 · 10 <sup>-2</sup> ; K <sub>II</sub> = 6,4 · 10 <sup>-8</sup> ; г) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : K <sub>I</sub> = 7,5 · 10 <sup>-3</sup> ; K <sub>II</sub> = 6,2 · 10 <sup>-8</sup> ; K <sub>III</sub> = 4,2 · 10 <sup>-13</sup> ?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
15	Дополнительным введением какого вещества в раствор слабой уксусной кислоты CH <sub>3</sub> COOH можно ослабить ее диссоциацию?	1) H <sub>2</sub> O	
		2) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
		3) CH <sub>3</sub> COONa	+
		4) NaOH	
16	Какой из гидроксидов способен диссоциировать по типу кислоты благодаря его амфотерным свойствам?	1) NH <sub>4</sub> OH	
		2) Al(OH) <sub>3</sub>	+
		3) Ca(OH) <sub>2</sub>	
		4) g(OH) <sub>2</sub>	
17	Раствор, который практически не изменяет рН при добавлении к нему небольших количеств	1) нейтральным	

	сильной кислоты или щелочи, а также при разбавлении, называется...	2) кислым 3) щелочным 4) буферным	
18	Исходя из значений произведения растворимости, определите, в насыщенном растворе какой соли концентрация ионов $\text{Ag}^+$ будет наименьшей: а) $\text{AgBr}$ : $\text{ПР} = 5 \cdot 10^{-13}$ ; б) $\text{AgBrO}_3$ : $\text{ПР} = 6 \cdot 10^{-5}$ ; в) $\text{AgCN}$ : $\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-16}$ ; г) $\text{AgCl}$ : $\text{ПР} = 5 \cdot 10^{-10}$	1) а 2) б 3) в 4) г	+
19	Если к раствору щелочи прилить избыток кислоты, то pH может измениться следующим образом...	1) от 9 до 5 2) от 7 до 5 3) от 7 до 8 4) от 3 до 8	+
20	Чему равна концентрация ионов $\text{H}^+$ (моль/л) в 0,01M растворе соляной кислоты при полной ее диссоциации?	1) 2 2) $2 \cdot 10^{-2}$ 3) $2 \cdot 10^{-1}$ 4) $1 \cdot 10^{-2}$	+
21	Каково значение pH 0,01M раствора $\text{HNO}_3$ , если раствор ионизирован полностью?	1) 1 2) 2 3) 10 4) 12	+
22	Чему равно значение pH 0,01M раствора $\text{KOH}$ ?	1) 1 2) 2 3) 10 4) 12	+
23	Имеется два раствора соляной кислоты концентраций 0,01M и 0,00001M. Какой из приведенных индикаторов будет давать разное окрашивание при добавлении его к этим растворам (интервал перехода окрашивания для каждого индикатора на схемах заштрихован) а) бесцветный розовый фенол фталейн	1) а 2) б 3) в	+



	<p>ТИМОЛО– б) желтый голубой вый</p> <p>голубой рН 1 3 5 7 9 11 13</p> <p>метило– в) красный желтый вый</p> <p>оранже– рН 1 3 5 7 9 11 13 вый</p> <p>г) желтый красный феноло– вый</p> <p>красный</p>	4) г	
24	<p>Если в растворе увеличивается концентрация ионов водорода, то:</p> <p>а) значение рН возрастает; б) концентрация гидроксид-ионов увеличивается; в) значение рН понижается; г) раствор становится менее кислым</p>	1) а 2) б 3) в 4) г	+
25	Чему равна концентрация ионов $H^+$ (моль/л) в растворе, имеющем рН = 5,0?	1) $1 \cdot 10^{-1}$ 2) $1 \cdot 10^{-5}$ 3) 5,0 4) 9,0	+
26	<p>Наименьшее значение рН имеет раствор</p> <p>а) 0,01M NaOH; б) 0,01M Ca(OH)<sub>2</sub>; в) 0,01M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; г) 0,01M HCl</p>	1) а 2) б 3) в 4) г	+
27	<p>Какие вещества нужно взять для осуществления перехода <math>Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3</math>:</p> <p>а) Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O; б) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NaOH; в) CrCl<sub>3</sub> + NaOH; г) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HCl?</p>	1) а 2) б 3) в 4) г	+
28	Какое сокращенное ионное уравнение соответствует молекулярному уравнению	1) а 2) б	+

	$\text{FeOHCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ : а) $\text{FeOH}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{NH}_4^+$ ; б) $\text{FeOHCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{Cl}^-$ ; в) $\text{FeOH}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ ; г) $\text{FeOH}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- + 2\text{NH}_4^+$ ?	3) в	
		4) г	
29	Совместное существование пары каких ионов в растворе невозможно?	1) $\text{Ag}^+$ и $\text{NO}_3^-$	
		2) $\text{Na}^+$ и $\text{SO}_4^{2-}$	
		3) $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{OH}^-$	+
		4) $\text{K}^+$ и $\text{S}^{2-}$	
30	Какая пара ионов участвует в химической реакции при приливании раствора $\text{AgNO}_3$ к раствору $\text{KCl}$ ?	1) $\text{K}^+$ и $\text{Ag}^+$	
		2) $\text{K}^+$ и $\text{Cl}^-$	
		3) $\text{K}^+$ и $\text{NO}_3^-$	
		4) $\text{Ag}^+$ и $\text{Cl}^-$	+
31	Взаимодействие между какими веществами протекает в растворе практически необратимо: а) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$ ; б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KNO}_3$ ; в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$ ; г) $\text{NaNO}_3 + \text{KOH}$ ?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
32	Раствор какой соли при гидролизе в водном растворе дает щелочную реакцию среды: а) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{CuSO}_4$ ; в) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г) $\text{NaNO}_3$ ; д) $\text{AlCl}_3$ ; е) $\text{NH}_4\text{CN}$ ; ж) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; и) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1) в, ж	+
		2) а, б	
		3) г, е	
		4) д, и	
33	Какая соль не подвергается гидролизу: а) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{CuSO}_4$ ; в) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г) $\text{NaNO}_3$ ; д) $\text{AlCl}_3$ ; е) $\text{NH}_4\text{CN}$ ; ж) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; и) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ?	1) б, д	
		2) в, и	
		3) а, г	+
		4) е, ж	
34	В результате гидролиза какой соли раствор приобретает кислую реакцию среды: а) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{CuSO}_4$ ; в) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г) $\text{NaNO}_3$ ; д) $\text{AlCl}_3$ ; е) $\text{NH}_4\text{CN}$ ; ж) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; и) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ?	1) а, е	
		2) в, и	
		3) г, ж	
		4) б, д	+
35	При гидролизе какой соли раствор остается практически нейтральным и $\text{pH} \sim 7$ : а) $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б) $\text{CuSO}_4$ ; в) $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г) $\text{NaNO}_3$ ; д)	1) а, в	
		2) б, ж	
		3) е, и	+

	$\text{AlCl}_3$ ; е) $\text{NH}_4\text{CN}$ ; ж) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; и) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ?	4) г, д	
36	Усилить гидролиз $\text{AlCl}_3$ можно при добавлении к его раствору следующего раствора...	1) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	+
		2) $\text{NH}_4\text{Cl}$	
		3) $\text{NaCl}$	
		4) $\text{HCl}$	
37	Раствор какого из перечисленных веществ следует добавить к раствору соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ для подавления ее гидролиза?	1) $\text{Na}_2\text{SO}_4$	
		2) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	
		3) $\text{Na}_2\text{S}$	
		4) $\text{H}_2\text{SO}_4$	+
38	Какая из солей в каждой паре больше подвергается гидролизу: а) $\text{BeCl}_2$ и б) $\text{CaCl}_2$ ; в) $\text{FeCl}_2$ и г) $\text{FeCl}_3$ ; д) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ и е) $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; ж) $\text{AlCl}_3$ и з) $\text{NaAlO}_2$ ?	1) б, в, е, ж	
		2) а, г, д, з	+
		3) а, в, д, ж	
		4) а, г, е, ж	
39	В разбавленном растворе какой соли рН среды имеет значение меньше 7?	1) $\text{Ba}(\text{CN})_2$	
		2) $\text{NaCl}$	
		3) $\text{SnCl}_2$	+
		4) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	
40	Какая соль полностью разлагается в результате гидролиза?	1) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	
		2) $\text{K}_2\text{S}$	
		3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
		4) $\text{Al}_2\text{S}_3$	+