

Раздел 6. РАСТВОРЫ

6.1. Растворы. Общая характеристика

Дисперсные системы. Системы, в которых одно или несколько веществ в виде мелких частиц распределены в другом веществе. При этом распределяемое вещество принято называть **дисперсной фазой** (понятие “фаза” здесь не строгое), а вещество, в котором происходит распределение,— **дисперсионной средой**.

Характеристика размеров частиц **дисперсной фазы** в дисперсных системах определяет их **дисперсность**.

Степень дисперсности. Количественная характеристика дисперсности (раздробленности) вещества (D), обратно пропорциональная размеру частиц (a): $D = 1/a$. Степень дисперсности численно равна числу частиц, которые можно плотно уложить в ряд (или в стопку пленок) на протяжении одного сантиметра.

Дисперсные системы можно классифицировать по степени их дисперсности и устойчивости (табл. 5), а также по типу агрегатного состояния, так как и дисперсная фаза, и дисперсионная среда могут быть газообразными, жидкими или твердыми (табл. 6).

Таблица 5

Дисперсные системы по степени дисперсности и устойчивости

Дисперсные системы	Размеры частиц дисперсной фазы, м	Устойчивость и гомогенность системы
Грубодисперсные (суспензии, взвеси)	$10^{-5} \dots 10^{-7}$	Неустойчивы, гетерогенны
Тонкодисперсные (коллоидные растворы)	$\sim 10^{-7} \dots 10^{-9}$	Довольно устойчивы, микрогетерогенны
Молекулярно-дисперсные (истинные растворы)	$\sim 10^{-9} \dots 10^{-10}$	Весьма устойчивы, гомогенны

Из табл. 5 следует, что для *грубодисперсных систем* размер частиц дисперсной фазы значительный, что позволяет им сохранять все свойства фазы, поэтому такие системы и рассматриваются как гетерогенные. В *истинных растворах* степень “дробления” вещества соответствует размерам молекул (ионов), следовательно, исчезает поверхность раздела и система становится гомогенной (однородной).

Таблица 6

Дисперсные системы по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
Газ	Газ Жидкость Твердое тело	Газовые смеси Туманы, облака пыль, дым \rightarrow аэрозоли
Жидкость	Газ Жидкость Твердое тело	Пена Эмульсии (молоко, кремы, мази) Суспензии, взвеси (глина в воде)
Твердое тело	Газ Жидкость Твердое тело	Твердые пены (пеноплат, пемза, пеностекло) Твердые эмульсии (вода в парафине, жемчуг, цеолиты) Сплавы, твердые растворы

Грубодисперсные системы. Разновидность *дисперсных систем*, в которых размеры частиц *дисперсной фазы* составляют $10^{-5} \dots 10^{-7}$ м. Грубодисперсные системы— неустойчивы, гетерогенны. Примером грубодисперсных систем могут служить суспензии, взвеси.

Коагуляция. Процесс слипания дисперсных частиц, приводящий к выпадению их в осадок.

Коллоидные растворы. Разновидность *дисперсных систем*, содержащих частицы, средний поперечник которых лежит в пределах $10^{-7} \dots 10^{-9}$ м. Коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. При определенных условиях распадаются с образованием взвесей.

Коллоидная частица. Система, состоящая из ядра, образованного ассоциированными молекулами (например, $n\text{AgI}$, $n\text{Sb}_2\text{S}_3$, $n\text{Fe}(\text{OH})_3$), внутренней сферы, образованной адсорбированными одноименными ионами на поверхности ядра, противоионами, частично компенсирующими заряд адсорбированных ионов, и сольватированными молекулами растворителя (рис. 42).

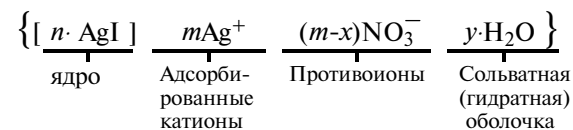


Рис. 42. Пример коллоидной частицы

Лиофильные коллоидные растворы. Растворы, в которых коллоидные частицы активно взаимодействуют с растворителем и при коагуляции содержат большое количество молекул растворителя.

Лиофобные коллоидные растворы. Растворы, в которых дисперсная фаза не способна сама по себе взаимодействовать с дисперсионной средой и коагулирует с малым содержанием молекул растворителя.

Мицелла. Система, состоящая из коллоидной частицы и противоположно заряженных ионов. На рис.43 представлена схема строения мицеллы гидроксида железа(III), где m — число молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (обычно 400-600), δ — адсорбционный слой притовоионов, относительно прочно связанных с коллоидной частицей, Q — диффузный слой противоионов. Совокупность ядра, слоя положительно заряженных ионов железа и адсорбционного слоя составляют гранулу.

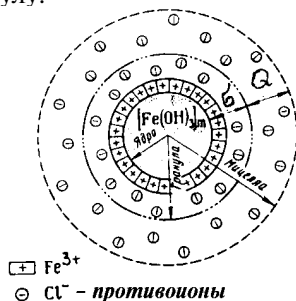


Рис. 43. Схема строения мицеллы гидроксида железа(III)

Гели. Дисперсные системы, обладающие некоторыми свойствами твердых тел в силу особенностей своего внутреннего строения. В гелях дисперсная фаза образует пространственную структуру, а дисперсионная среда (газ или жидкость), располагается в ячейках этой структуры. Многие гели представляют собой осадки, образовавшиеся после коагуляции лиофильных коллоидных растворов. Например, коллоиды кремниевой кислоты образуют гели с большим количеством воды. Высушенные гели этой кислоты, называемые силикагелем, являются хорошим адсорбентом.

Растворы. Однородные (гомогенные) физико-химические системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия, не разделяющиеся на

составные части со временем. Состоят из растворителя и растворенного вещества. Могут быть газообразными (воздух), жидкими (растворы солей в воде), твердыми (сплавы металлов). В зависимости от количества растворенного вещества и внешних условий растворы могут быть концентрированными, разбавленными, насыщенными, ненасыщенными, пересыщенными. В зависимости от состава растворенного вещества растворы могут иметь кислую, нейтральную или щелочную среду. По способности проводить электрический ток различают растворы электролитов и неэлектролитов. Растворы — частичный случай дисперсных систем. Занимая промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями, растворы по своей природе и основным признакам ближе к последним.

Растворение. Физико-химический процесс образования раствора, завершающийся равномерным распределением частиц одного вещества между частицами другого и сопровождающийся тепловыми эффектами.

Растворенное вещество. Компонент раствора, обычно содержится в нем в меньшем количестве по сравнению с растворителем.

Растворитель. Неорганическое или органическое соединение или смесь, способные растворять различные вещества, образуя с ними растворы. Растворители являются средой, в которой распределяются растворенные вещества. Обычно растворителем является компонент, который находится при данных условиях в том же агрегатном состоянии, что и раствор. Если оба компонента в чистом виде находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считают то вещество, которого больше в растворе. Для растворов электролитов растворителем всегда является вода, даже если ее и очень мало.

Растворимость. Способность вещества растворяться в том или ином растворителе с образованием однородной системы. Абсолютно нерастворимых веществ не существует. Если растворимость вещества очень мала, то считают, что данное вещество в данном растворителе нерастворимо. Мерой растворимости служит состав (концентрация) насыщенного раствора. Растворимость веществ зависит от природы вещества и растворителя, от температуры и давления (для газов), от присутствия в растворителе посторонних веществ.

При повышении температуры растворимость большинства твердых веществ, как правило, увеличивается. Растворимость

газов при повышении температуры уменьшается, но увеличивается при повышении давления.

В зависимости от способности растворяться в воде вещества делятся на хорошо растворимые [р], малорастворимые [м] и практически нерастворимые [н]. См. прил.3. Примерами практически нерастворимых веществ являются благородные газы, золото; малорастворимых— оксид азота(II), азот, кислород, гидроксиды кальция и магния; хорошо растворимых— серная кислота, многие соли, аммиак, хлороводород. На практике для качественной оценки растворимости веществ используют следующий критерий:

а) *растворимое вещество* Р— в 100г воды растворяется > 10г вещества;

б) *малорастворимое вещество* М— в 100г воды растворяется < 1г вещества;

в) *практически нерастворимое вещество* Н— в 100г воды растворяется < 0,001г вещества.

Следует различать понятия *хорошо растворимые вещества* и *сильные электролиты*. Например, растворимость уксусной кислоты в воде неограниченная, однако она относится к *слабым электролитам*. С другой стороны, растворимость BaSO_4 составляет при 20°C менее 1мг в 100г воды, однако это соединение относится к сильным электролитам, поскольку весь BaSO_4 , перешедший в раствор, распадается на ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

Вещества не могут растворяться в воде бесконечно. Для каждого вещества при определенных условиях наступает такое равновесное состояние системы *вода — вещество*, когда вещество больше не растворяется в воде. Раствор, в котором при данных условиях вещество больше не растворяется, называется *насыщенным*. Раствор, в котором при данных условиях вещество еще может растворяться, называется *ненасыщенным*. При изменении условий растворения ненасыщенный раствор легко можно превратить в насыщенный и обратно — от ненасыщенного раствора можно перейти к насыщенному.

Истинные растворы. Растворы, в которых степень “дробления” вещества дисперсной фазы соответствует размерам ионов или молекул ($\sim 10^{-9} - 10^{-10}\text{м}$).

Идеальный раствор. Раствор, в котором взаимодействием между компонентами можно пренебречь. Образование

идеального раствора не сопровождается изменением объема и тепловым эффектом. Понятие идеального раствора имеет большое теоретическое и практическое значение. Большинство реальных растворов не обладает в полной мере свойствами идеального раствора. К идеальным растворам можно также отнести растворы, у которых энергия взаимодействия между всеми компонентами одинакова.

Закон Рауля. *Понижение давления насыщенного пара растворителя над поверхностью идеального раствора пропорционально мольной доле растворенного вещества:*

$$\Delta P = P^\circ - P = P^\circ N, \quad N = \frac{n^1}{n + n^1},$$

где P° и P — давление насыщенного пара над чистым растворителем (P°) и раствором (P), N — мольная доля растворенного вещества; n и n^1 — количество растворенного вещества и растворителя.

Часто закон Рауля записывают в виде

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = N$$

т.е. **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.**

Согласно закону Рауля величина ΔP зависит от свойств (природы) растворителя и молярной доли растворенного вещества, но не зависит от природы растворенного вещества. Это значит, что при растворении в каком-либо количестве воды разных веществ в количестве 1 моль, повышение температуры кипения раствора будет одинаковым для всех этих веществ. *Величина повышения температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества в 1 кг растворителя, называется эбулиоскопической константой (Е) данного растворителя.*

Таким образом, $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m$, где m — моляльная концентрация растворенного вещества, равная количеству молей растворенного вещества на 1 кг растворителя. Для разбавленных водных растворов можно вместо моляльной использовать молярную концентрацию. Измеряя повышение температуры кипения раствора, можно определять молярные массы растворенных веществ (**эбулиоскопический метод**).

Величина понижения температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) по

закону Рауля зависит от свойств чистого растворителя и молярной доли растворенного вещества, но не зависит от природы растворенного вещества.

Величина понижения температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества в 1 кг растворителя, называется криоскопической константой (К) данного растворителя.

Таким образом, $\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m$, где m — моляльная концентрация растворенного вещества.

Метод определения молярных масс растворенных веществ по понижению температуры замерзания раствора, получивший название **криоскопического**, широко вошел в лабораторную практику.

Криоскопия. Метод изучения свойств жидких растворов на основе измерения понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Закон Генри. Масса растворенного при постоянной температуре газа прямо пропорциональна его давлению:

$$c = kP,$$

где c — массовая концентрация газа, P — давление газа, k — постоянная, называемая *константой Генри*. Объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, не зависит от его давления. Закон Генри строго применим только для описания разбавленных растворов таких газов, для которых можно пренебречь химическим взаимодействием их с растворителем, как, например, в случае SO_3 , CO_2 . Растворение газов в жидкости обычно идет с выделением тепла, т.е. представляет собой экзотермический процесс, поэтому при повышении температуры растворимость газов уменьшается. При кипячении газ практически полностью удаляется из раствора. Исключение составляют растворы, в которых газы образуют прочные соединения с растворителем (например, раствор HCl в H_2O). Растворение газов в жидких металлах, как правило, представляет собой эндотермический процесс. Поэтому при увеличении температуры растворимость их в жидких металлах увеличивается. Этим объясняется появление газовых пузырей при кристаллизации сталей и других металлических расплавов. На растворимость газов влияет наличие в растворителе других веществ. Так, например, добавление соли к воде приводит к уменьшению растворимости газа. Этот процесс называется *высаливанием*, а сам эффект носит название *высаливающего действие*.

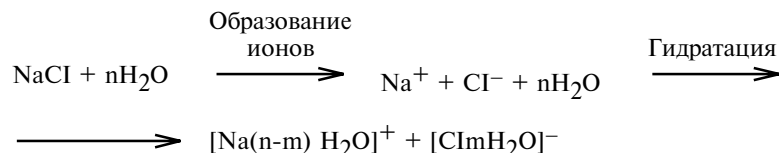
Закон Генри-Дальтона. При растворении в жидкости смеси газов каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному (собственному) давлению P . Общее давление газов равно сумме всех парциальных давлений:

$$P = P_1 + P_2 + \dots P$$

Сольватация. Процесс присоединения молекул растворителя к ионам и молекулам растворенного вещества. Если присоединяются молекулы воды, то такой процесс называется гидратацией.

Теплота сольватации (ΔH_s). Энергия, выделенная за счет образования новых связей между одним моль частиц *растворенного вещества* и растворителя при постоянном давлении. Составная часть *теплоты растворения*. *Теплота гидратации* — частный случай теплоты сольватации. См. теплота гидратации.

Гидратация. Процесс присоединения молекул воды к химическим частицам другого вещества (молекулам, ионам, атомам). При гидратации молекулы воды не распадаются на ионы. Гидратация обусловлена межмолекулярным взаимодействием и образованием связей по донорно-акцепторному механизму. Например,



Теплота гидратации (ΔH_h), теплота сольватации. Энергия, выделенная за счет образования новых связей между одним моль частиц *растворенного вещества* и водой при постоянном давлении. Частный случай *теплоты сольватации*.

Теплота растворения (ΔH_r), интегральная теплота растворения. Тепловой эффект растворения одного моля вещества при постоянном давлении в определенном количестве растворителя (как правило, бесконечно большом). В общем случае **теплота растворения** твердого вещества в жидкости может быть представлена суммой нескольких слагаемых, связанных с затратами энергии на разрушение кристаллической решетки твердого вещества (ΔH_1), на разрыв связей между молекулами растворителя (ΔH_2), на распределение частиц растворяемого вещества среди молекул растворителя (ΔH_3), а также с взаимодействием частиц растворенного вещества с молекулами растворителя и образованием

новых связей между ними (ΔH_4). Последнее слагаемое называется *теплотой сольватации*. При соизмеримых соотношениях растворенного вещества и растворителя теплота растворения зависит от концентрации раствора. Знак теплового эффекта растворения зависит от соотношения (ΔH_1), (ΔH_2), (ΔH_3) и (ΔH_4).

Реакция раствора. Понятие, характеризующее соотношение ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах солей, кислот, оснований, природных водах. Реакция раствора может быть *кислой, нейтральной, щелочной*.

Кислотность. Характеристика раствора или среды, определяемая концентрацией ионов водорода H^+ .

Кислотность раствора удобно характеризовать *водородным показателем* pH, который представляет собой отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов:

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

Водородный показатель pH для относительно разбавленных водных растворов изменяется от 1 до 14 и в зависимости от реакции среды принимает различные значения.

Кислая среда. Среда, в которой концентрация ионов водорода H^+ больше, чем концентрация гидроксид-ионов OH^- : $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, т.е. в кислой среде $pH < 7$. Кислая среда относится к *агрессивным средам*.

Щелочная среда. Водные растворы, для которых концентрация гидроксид-ионов больше концентрации ионов водорода: $[OH^-] > [H^+]$, $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, т.е. в щелочной среде $pH > 7$. Щелочную среду имеют растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, например Na_2CO_3 , K_2S .

Индикаторы. Вещества, изменяющие свою окраску в присутствии определенных химических соединений при изменении pH раствора. Индикаторы позволяют следить за составом среды или за протеканием химических реакций. Часто в качестве индикаторов используются слабые органические кислоты и основания: фенолфталеин, лакмус. Изменение окраски индикаторов наблюдается в определенном интервале значений pH, характерном для каждого индикатора. Например, для фенолфталеина этот интервал находится в диапазоне pH от 8,2 до 10. Следовательно, данный индикатор можно использовать для *щелочной среды*.

Разбавленные растворы. Растворы с низким содержанием растворенного вещества, при котором его частицы не

взаимодействуют друг с другом. Дальнейшее разбавление таких растворов практически не вызывает дополнительного теплового эффекта, определяемого теплотой растворения (ΔH). Для примера в табл. 7 приведены величины ΔH для раствора HCl в воде. Из данных таблицы следует, что разбавленными растворами в этом случае можно считать растворы с соотношением HCl:H₂O равным 1:50000 и далее. Часто разбавленные растворы обозначаются символом aq, в нашем примере HCl·aq.

Таблица 7

Теплоты растворения HCl в воде, ΔH , кДж/моль

Молярное соотношение HCl : H ₂ O	- ΔH , кДж/моль
1 : 1	26,23
1 : 10	69,49
1 : 100	73,85
1 : 1000	74,68
1 : 10000	74,99
1 : 50000	75,08

Осмоз. Односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану), отделяющую раствор от чистого растворителя или раствора меньшей концентрации. Характеризуется *осмотическим давлением*, которое приложено к мембране со стороны раствора в системе *раствор - мембрана - растворитель*. Если к такой системе приложить внешнее давление, больше осмотического, то растворитель (вода) будет продавливаться через мембрану из раствора в объем чистого растворителя, оставляя за мембраной *растворенные вещества*. Такой метод позволяет очистить воду от растворенных в ней веществ неорганического происхождения на 92-97%, органического — на 95-97% и от коллоидных примесей более чем на 90% (см. рис.44).

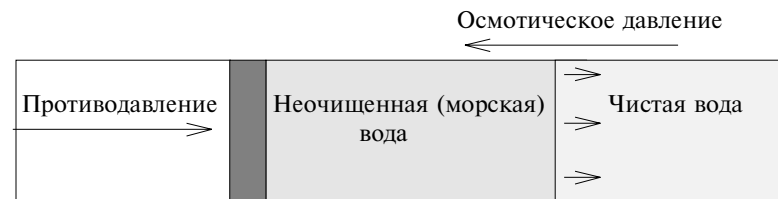


Рис. 44. Очистка воды при помощи осмоса

Осмотическое давление. Давление, возникающее в системе *раствор – полупроницаемая для молекул растворителя мембрана – чистый растворитель*. Осмотическое давление представляет собой избыточное гидростатическое давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану). Осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы *растворенное вещество*, если бы оно при данной температуре в газообразном состоянии занимало объем, равный объему раствора. Между осмотическим давлением раствора $P_{\text{осм}}$ и концентрацией растворенного вещества существует зависимость

$$P_{\text{осм}} V = nRT$$

где n — число молей растворенного вещества в объеме раствора V ; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Произведя несложные расчеты, можно прийти к следующему соотношению:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{M} RT,$$

где m — масса растворенного вещества в одном литре раствора, M — его *молярная масса*.

6.2. Растворы электролитов

Электролиты. Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам относятся кислоты, основания, соли. Характеризуются *степенью электролитической диссоциации*, по величине которой подразделяются на сильные и слабые.

Неэлектролиты. Вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрического тока. Неэлектролитами являются большинство органических соединений.

Электролитическая диссоциация. Распад молекул электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя (в частности, полярных молекул воды). Схема электролитической диссоциации показана на рис.45.

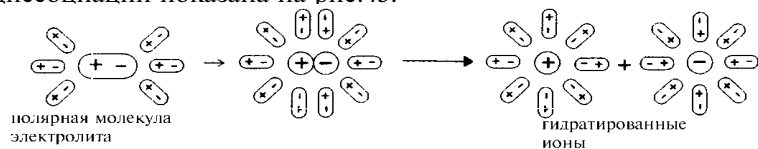
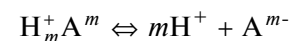


Рис. 45. Схема электролитической диссоциации полярной молекулы электролита

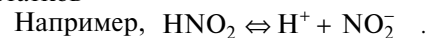
Ион. Электрически заряженная частица, образующаяся при потере или в результате присоединения электронов или других заряженных частиц атомами или группами атомов (молекулами). Положительно заряженный ион называется катионом, отрицательно заряженный — анионом, например: K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ — катионы, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- — анионы. В растворах ионы образуются в результате электролитической диссоциации и обуславливают свойства электролитов.

Диссоциация электролитов

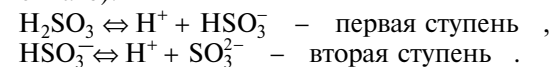
Кислоты



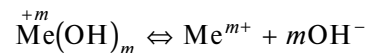
Кислоты — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы водорода и отрицательные ионы кислотных остатков



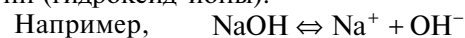
Многоосновные кислоты диссоциируют по отдельным ступеням (ступенчато):



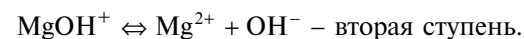
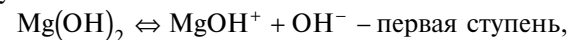
Основания



Основания — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов и отрицательные ионы гидроксогрупп (гидроксид-ионы).

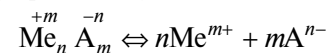


Основания, в которых несколько гидроксогрупп, диссоциируют ступенчато:



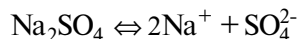
Соли

Средние (нормальные) соли

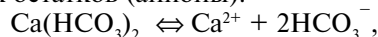


Средние (нормальные) соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы).

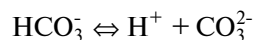
Как правило, средние соли диссоциируют не ступенчато, а сразу:



Кислые соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы металлов (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы):



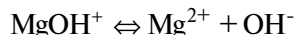
В свою очередь, кислотные остатки далее могут диссоциировать по схеме:



Основные соли — это электролиты, которые диссоциируют на положительные ионы основных остатков (катионы) и отрицательные ионы кислотных остатков (анионы):



Для основных солей также возможна вторая степень диссоциации, которая является второй ступенью диссоциации основания:

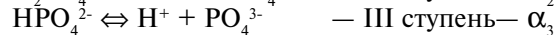
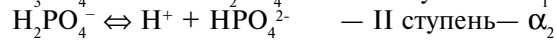
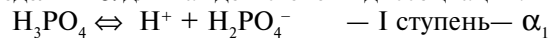


Практически диссоциация кислых и основных солей идет только по первой ступени.

Степень электролитической диссоциации (α). Отношение числа молекул, распавшихся на ионы ($N_{\text{дисс}}$) к общему числу растворенных молекул электролита ($N_{\text{общ}}$):

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

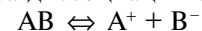
Обычно α выражается в долях единицы или в процентах. По степени электролитической диссоциации электролиты подразделяют на сильные и слабые. Однако по величине α сделать такое разделение затруднительно. Процесс *электролитической диссоциации* удобнее характеризовать с помощью *константы электролитической диссоциации*. Для электролитов, диссоциирующих ступенчато, можно определить α для каждой степени диссоциации:



Для каждой последующей ступени **степень электролитической диссоциации** на несколько порядков меньше по сравнению с

предыдущей: $\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$.

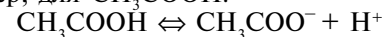
Константа электролитической диссоциации, константа диссоциации, константа ионизации. Константа *химического равновесия*, характеризующая процесс *электролитической диссоциации*. Например, для процесса диссоциации электролита



константа диссоциации, согласно закону действующих масс, равна:

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

Например, для CH_3COOH :



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Как и степень диссоциации, константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но, в отличие от степени диссоциации, константа диссоциации не зависит от концентрации раствора (для разбавленных растворов), поэтому константа диссоциации является более универсальной характеристикой электролита, чем степень диссоциации (прил. 4).

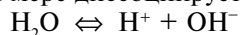
Изотонический коэффициент (i). Поправочный коэффициент, показывающий увеличение числа частиц в *растворах электролитов* по сравнению с растворами *неэлектролитов* той же концентрации. Для растворов электролитов $i > 1$, для растворов неэлектролитов $i = 1$. По сути i есть отношение суммы ионов и числа недиссоциированных молекул вещества к общему числу молекул растворенного вещества-электролита.

Сильные электролиты. Вещества, которые при растворении или в расплавленном состоянии полностью, или почти полностью диссоциируют на ионы. Сильные электролиты являются хорошими проводниками электрического тока (проводники второго рода). На практике к сильным электролитам относят вещества, степень диссоциации которых в растворе с концентрацией 0,1 моль/л превышает 30-33%, так как с этой величины общее число образовавшихся ионов начинает превышать число молекул, не подвергшихся диссоциации. К сильным электролитам относятся большинство солей, гидроксиды *щелочных и*

некоторых щелочно-земельных металлов и некоторые кислоты.

Слабые электролиты. Вещества, которые при растворении или в расплавленном состоянии мало диссоциируют на ионы и плохо проводят электрический ток. К слабым электролитам относят электролиты, для которых степень диссоциации в растворе с концентрацией 0,1 моль/л меньше 3 %. К ним относятся ряд неорганических кислот: H_2CO_3 , H_2S , HClO , CH_3COOH , большинство органических кислот, амфотерные гидроксиды, вода. Вещества, для которых значение степени электролитической диссоциации в растворе с концентрацией 0,1 моль/л лежит в диапазоне 3–33 % считают электролитами средней силы.

Ионное произведение воды (K_w). Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов, образующихся в результате диссоциации воды. Вода, являясь слабым электролитом, в очень незначительной мере диссоциирует на ионы:



На основании закона действующих масс уравнение для константы электролитической диссоциации воды будет иметь вид:

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

Учитывая, что концентрация воды для данного случая практически постоянная величина, можно записать:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Для 1 л чистой воды $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,6$ моль/л. По экспериментальным данным K для воды при 25°C равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Используя эти данные, получаем:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Следовательно, в 1 л чистой воды содержится 10^{-7} моль ионов H^+ и 10^{-7} моль ионов OH^- . Произведение их концентраций получило название ионное произведение воды и обозначается K_w :

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Ионное произведение воды — **практически постоянная величина** не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов кислот, щелочей и других соединений и **зависит только от температуры**. Следовательно, при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Например, если $[\text{H}^+] = 10^{-6}$, то $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$, а их произведение остается постоянным $10^{-6} \cdot 10^{-8} = 10^{-14}$.

С увеличением температуры степень диссоциации воды возрастает, следовательно, увеличивается и **ионное произведение воды**. Так, при температуре кипения воды $K_w \sim 10^{-12}$.

Водородный показатель (pH). Величина, характеризующая концентрацию ионов водорода в растворе. Численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, где $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода, выраженная в моль/л. Показатель pH характеризует соотношение числа ионов H^+ и OH^- в растворе:

$\text{pH} = 7$, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ — нейтральная среда

$\text{pH} < 7$, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ — кислая среда

$\text{pH} > 7$, $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ — щелочная среда

Наглядное представление о среде, величинах pH и концентрации водородных ионов дает схема, представленная на рис. 46.



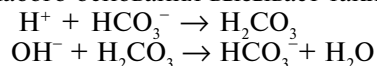
Рис. 46. Концентрация водородных ионов и величины pH для растворов

Для более концентрированных растворов величина pH может иметь и другие значения, например: -1 ($[\text{H}^+] = 10^1$); 15 ($[\text{H}^+] = 10^{-15}$) и т.д. Значения водородного показателя для некоторых растворов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Раствор	pH	Раствор	pH
HCl (37%)	-1,1	Молоко	6,9
HCl (1M)	0	H ₂ O (дистиллированная)	7,0
Сок желудочный	1,4	Слюна человека	7,3
Сок лимонный	2,1	Кровь	7,4
Сок апельсиновый	2,8	Мыло	8,4
Сухое вино	3,5	H ₂ O (морская)	8,8
Помидоры	4,3	Стиральные порошки	10,9
Кофе черный	5,0	Аммиак бытовой	11,9
моча	6,0	NaOH (1M)	14,0
H ₂ O (дождевая)	6,5	NaOH (насыщенный р-р)	15,0

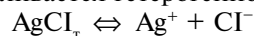
Буферные растворы. Растворы, поддерживающие определенное значение водородного показателя, окислительно-восстановительного потенциала или других характеристик водной среды. В качестве буферных растворов применяются растворы *слабых кислот, слабых оснований* и их солей. Буферные растворы имеются и в организме человека. Так, буферный раствор крови состоит из растворов H_2CO_3 и NaHCO_3 . Увеличение в организме человека слабкой кислоты или слабого основания вызывает такие процессы:



Продукты этих реакций становятся частью *буферной системы* поддержания постоянного значения водородного показателя крови человека.

Буферная система. Система на основе *буферных растворов*. Поддерживает на нужном уровне значение *водородного показателя*.

Произведение растворимости (ПР). *Константа равновесия* процесса диссоциации малорастворимого вещества в его насыщенном растворе. Например, при растворении AgCl в насыщенном растворе устанавливается гетерогенное равновесие:



Константа равновесия этого процесса определяется только произведением концентраций ионов Ag^+ и Cl^- :

$$K = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Произведение концентраций ионов такого малорастворимого вещества в его насыщенном растворе при данной температуре является постоянной величиной и называется ПР:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

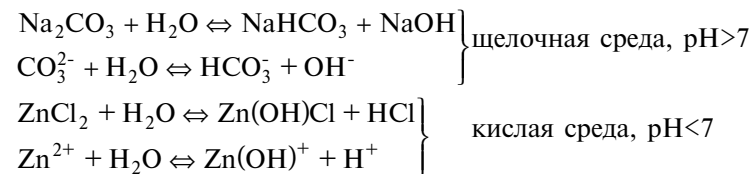
В общем виде для реакции $\text{A}_n\text{B}_m \rightleftharpoons n\text{A}^+ + m\text{B}^-$

$$\text{ПР}_{\text{AnBm}} = [\text{A}^+]^n \cdot [\text{B}^-]^m$$

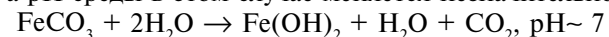
6.3. Гидролиз

Гидролиз. Обменное взаимодействие между веществом и водой; разновидность *ионных реакций*. Условием протекания процесса гидролиза является способность веществ образовывать с ионами воды (H^+ и OH^-) слабодиссоциирующие соединения. Гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят катионы или кислотные остатки слабых оснований и кислот, а также различные *органические соединения* (белки, углеводы, эфиры,

жиры). Гидролиз, как правило, сопровождается изменением pH среды. Гидролиз качественно характеризуется **константой** и **степенью гидролиза**, например:



В приведенных примерах гидролиза солей слабой кислоты и сильного основания (Na_2CO_3) и слабого основания и сильной кислоты (ZnCl_2) процесс протекает преимущественно по первой ступени. Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, то процесс гидролиза протекает в большинстве случаев до конца, а pH среды в этом случае меняется незначительно:



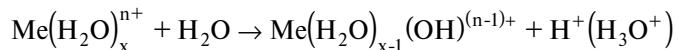
Если же соль образована сильным основанием и сильной кислотой (NaCl , K_2SO_4), гидролиз не происходит, поскольку в системе имеется лишь один слабый электролит — H_2O , поэтому возможность связывания ионов H^+ или OH^- отсутствует. В табл. 9 представлены разные случаи гидролиза солей.

Таблица 9

Разные случаи гидролиза солей

Природа соли		Продукты реакции гидролиза	Реакция среды (pH)
Основание	Кислота		
Сильное	Сильная	Гидролиз практически не идет	Нейтральная (pH = 7)
	Слабая	Сильное основание + кислая соль (или слабая одноосновная кислота)	Щелочная (pH > 7)
Слабое	Сильная	Сильная кислота + основная соль (или слабое основание NH_4OH)	Кислая (pH < 7)
	Слабая	Основная соль (или слабое основание NH_4OH) + слабая кислота	Зависит от сравнительной силы кислоты и основания, обычно pH ~ 7
Слабое, многовалентных металлов	Слабая летучая	Гидролиз идет до конца: слабое основание + слабая летучая кислота	Некоторые продукты уходят из сферы реакции, pH ~ 7

Понятие гидролиза применимо не только к солям. В водных растворах взаимодействие многозарядных катионов с молекулами воды может приводить не только к их гидратации, но в некоторых случаях и к процессу, адекватному гидролизу. Например, взаимодействие катиона Me^{n+} с водой можно представить как гидролиз, заключающийся в частичном отщеплении протона от гидратированного иона по схеме:



На рис.47 дана схема для конкретного гидратированного иона алюминия.

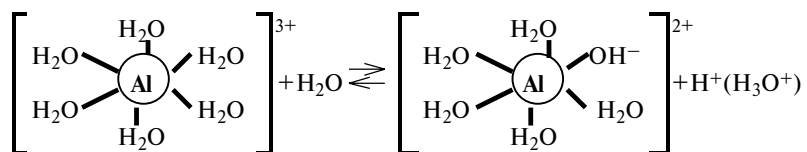


Рис. 47. Схема гидратированного иона алюминия

Гидролиз широко применяется в химической промышленности для получения сахаров, спиртов, пищевых органических кислот, мыла, глицерина и других веществ. Реакции, происходящие при гидролизе используются при получении коллоидных растворов, для очистки воды, идущей на питание парогенераторов и для других целей.

Степень гидролиза (h). Отношение числа гидролизированных молекул ($N_{\text{гидр}}$) к общему числу растворенных молекул ($N_{\text{общ}}$):

$$h = \frac{N_{\text{гидр}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

Выражается в долях единицы или процентах. Степень гидролиза зависит от константы гидролиза ($K_{\text{гидр}}$) и концентрации соли ($c_{\text{соли}}$):

$$h \sim \sqrt{K_{\text{гидр}}/c_{\text{соли}}}$$

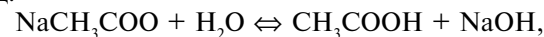
При разбавлении раствора степень гидролиза увеличивается.

Константа гидролиза— количественная характеристика гидролиза; постоянная величина, являющаяся отношением констант диссоциации воды (K_B) и слабой кислоты (K_{HA}), или воды

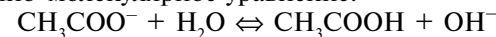
и слабого основания (K_{MeOH}), или воды и произведения констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания ($K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{MeOH}}$):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_B}{K_{\text{HA}}} ; \quad K_{\text{гидр}} = \frac{K_B}{K_{\text{MeOH}}} ; \quad K_{\text{гидр}} = \frac{K_B}{K_{\text{HA}} \cdot K_{\text{MeOH}}}$$

Например, молекулярное уравнение гидролиза $NaCH_3COO$ имеет вид:



Ионно-молекулярное уравнение:



Константы равновесия в этом случае запишутся в виде:

$$K = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

$$\text{или в общем виде: } K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

Концентрация воды в разбавленных растворах изменяется незначительно, и ее можно считать постоянной величиной.

$$K_{\text{гидр}} = K \cdot [H_2O] = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Заменяя $[OH^-] = K_B/[H^+]$ или умножив числитель и знаменатель константы гидролиза на $[H^+]$ получаем:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{K_B}{K_{\text{HA}}}$$

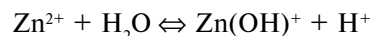
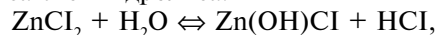
где K_{HA} — константа диссоциации слабой кислоты:

$$\frac{1}{K_{\text{HA}}} = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]}.$$

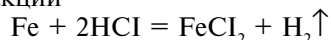
Влияние гидролиза. Изменение свойств среды за счет продуктов гидролиза, обеспечивающих возможность протекания

химических процессов. Например, в реальных условиях многие металлические изделия, контактируя с растворами солей, могут подвергаться разрушению в результате взаимодействия с продуктами гидролиза. Примеры таких взаимодействий приведены ниже:

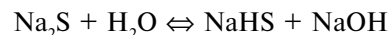
1. Fe + раствор ZnCl_2 . Водный раствор имеет кислую реакцию за счет гидролиза:



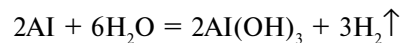
Железо, контактируя с таким раствором, взаимодействует с кислотой по реакции



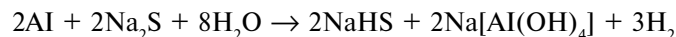
2. Al + раствор Na_2S . Сульфид натрия в воде подвергается гидролизу:



Щелочная среда этого раствора обуславливает последующее разрушение алюминия (с учетом оксида на поверхности):



В конечном итоге:



Вот почему алюминиевую посуду рекомендуется использовать только для кипячения молока и воды, имеющих нейтральную реакцию. Гидролиз играет большую роль в жизнедеятельности организмов. При гидролизе минералов происходят важные изменения в составе земной коры. Например, в результате гидролиза горных пород вулканического происхождения в раствор переходят в гидролизованном виде кремнезем (SiO_2) и глинозем (Al_2O_3), которые, взаимодействуя друг с другом, образуют различного вида глины по схеме:

