

Федеральное агентство по образованию  
Московская государственная академия тонкой химической  
технологии имени М.В. Ломоносова

---

Кафедра неорганической химии

Савинкина Е.В.

Лекции по общей и неорганической химии  
Растворы

Учебное пособие

Москва  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
2010

---

Рецензент: д.х.н. Киселев Ю.М. (химический факультет МГУ)

Рекомендовано к изданию кафедрой неорганической химии МИТХТ  
(протокол № 3 от 10.11.2010)

© Е.В. Савинкина 2010

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова 2010

Утверждено Библиотечно-издательской комиссией МИТХТ им. М.В.Ломоносова в качестве учебного пособия для студентов 1 курса бакалавриата по направлениям 020100 62 (Химия), 240100 62 (Химическая технология и биотехнология), 150600 62 (Материаловедение и технология новых материалов), 280200 (Защита окружающей среды), 200500 62 (Метрология, стандартизация и сертификация), 080500 (Менеджмент).

Один оптический диск

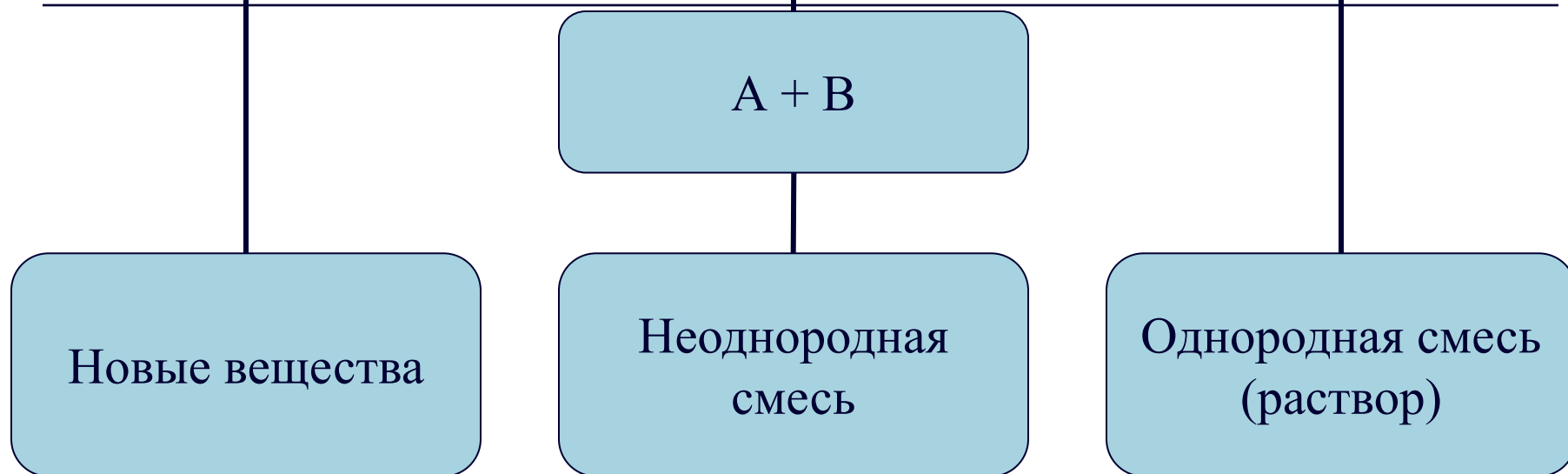
Объем данных 0,9 Мб

# Растворы

---

Общие свойства растворов

# Вещество А + вещество В



Раствор – гомогенная система,  
состоящая из двух или более компонентов,  
имеющая переменный состав

# Смеси веществ

---

## Смеси

- Грубодисперсные системы (взвеси)
- Тонкодисперсные системы (коллоидные системы)
- Истинные растворы

## Размеры частиц

- более 100 нм
- 1 – 100 нм
- менее 1 нм

# Грубодисперсные системы

---

- Дисперсионная среда – газообразная  
Дисперсная фаза:
  - **твердая** – пыль, дым, порошок
  - **жидкая** – смог, облако, туман
  
- Дисперсионная среда – жидкая  
Дисперсионная фаза:
  - **твердая** – суспензия, паста
  - **жидкая** – эмульсия
  - **газообразная** – пена, газированная вода
  
- Дисперсионная среда – твердая  
Дисперсная фаза:
  - **твердая** – горные породы, цветные стекла, композиты
  - **жидкая** – твердые эмульсии
  - **газообразная** – твердые пены

# Истинные растворы

---

- Агрегатное состояние: газообразные, жидкие, твердые растворы
- Состав раствора: растворитель + растворенное вещество
- Параметры раствора: температура, давление, содержание растворенного вещества

# Количественный состав раствора

---

- Массовая доля
- Молярная концентрация (молярность)
- Эквивалентная концентрация (нормальность)
- Коэффициент растворимости
- Мольная доля
- Массовая концентрация
- Молярная концентрация (молярность)

$$w(B) = \frac{m(B)}{m(p)}$$

$$c(B) = \frac{n(B)}{V(p)}$$

$$c_{eq}(B) = \frac{n_{eq}(B)}{V(p)}$$

$$k_s = \frac{m(B)}{m(s)}$$

$$x(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(s)}$$

$$\rho(B) = \frac{m(B)}{V(p)}$$

$$c_m(B) = \frac{n(B)}{m(s)}$$



# Растворы

---

- Идеальные
  - $\Delta V = 0; \Delta Q = 0$
- Реальные
  - $\Delta V \neq 0$ 
    - 1 л  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 л  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 1,93$  л раствора
  - $\Delta Q \neq 0$ 
    - $Q_{\text{растворение}} = -Q_{\text{разрыв связей}} + Q_{\text{образование связей}}$

# Растворы

Концентрация вещества  
меньше его  
растворимости

## □ Ненасыщенные



## □ Насыщенные



## □ Пересыщенные



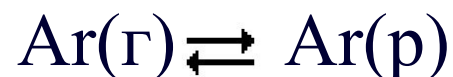
Растворимость  
вещества – его  
концентрация в  
насыщенном растворе

Концентрация  
вещества больше его  
растворимости

# Растворимость газов в жидкостях

---

- Если нет химического взаимодействия



**Влияние давления**

$\Delta v = -1 < 0$  (принцип Ле Шателье)

Увеличение давления  $\rightarrow$

(растворимость увеличивается)

Уменьшение давления  $\leftarrow$

(растворимость уменьшается)

# Растворимость газов в жидкостях

---

## Влияние температуры

$$\left. \begin{array}{l} Q_{\text{разрыв связей}} \approx 0 \\ Q_{\text{образование связей}} > 0 \end{array} \right\} Q_{\text{растворение}} > 0$$

Процесс экзотермический (принцип Ле Шателье)

Уменьшение температуры  $\rightarrow$

(растворимость увеличивается)

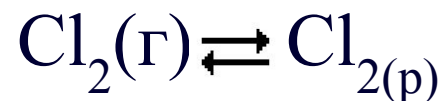
Увеличение температуры  $\leftarrow$

(растворимость уменьшается)

# Растворимость газов в жидкостях

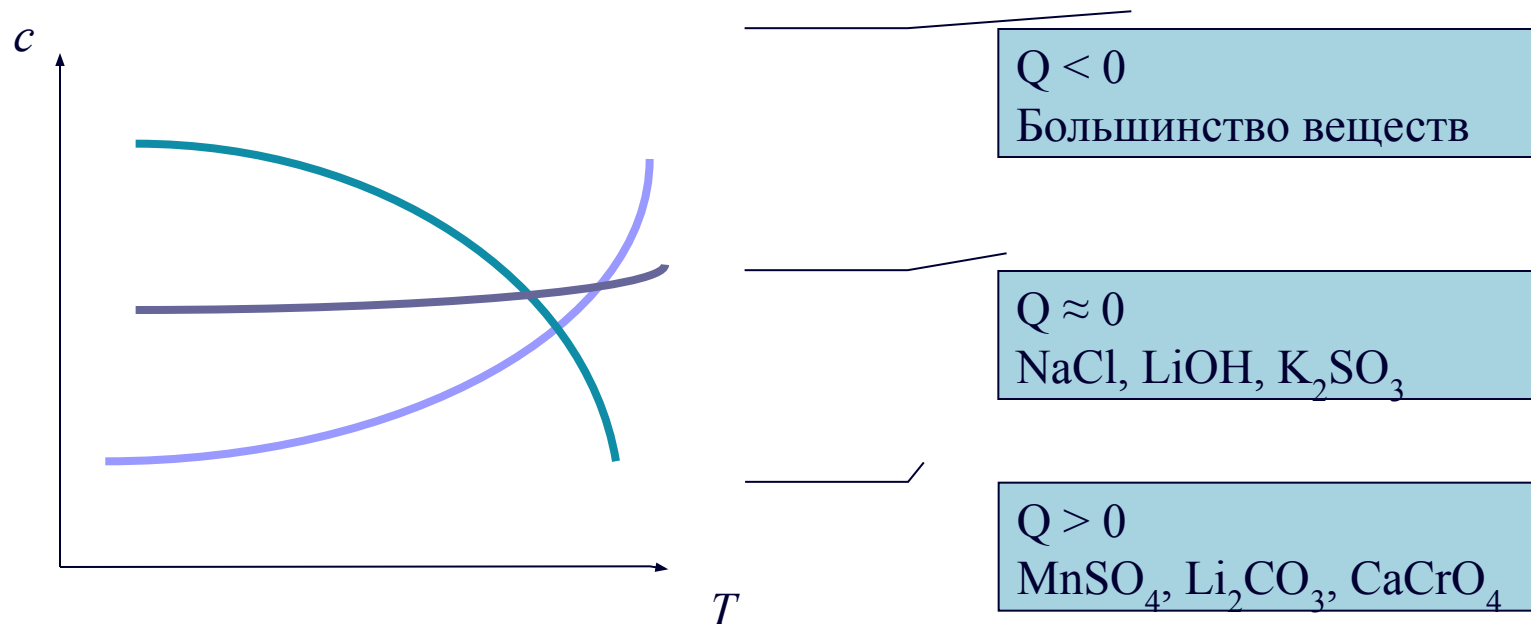
---

- Если есть химическое взаимодействие

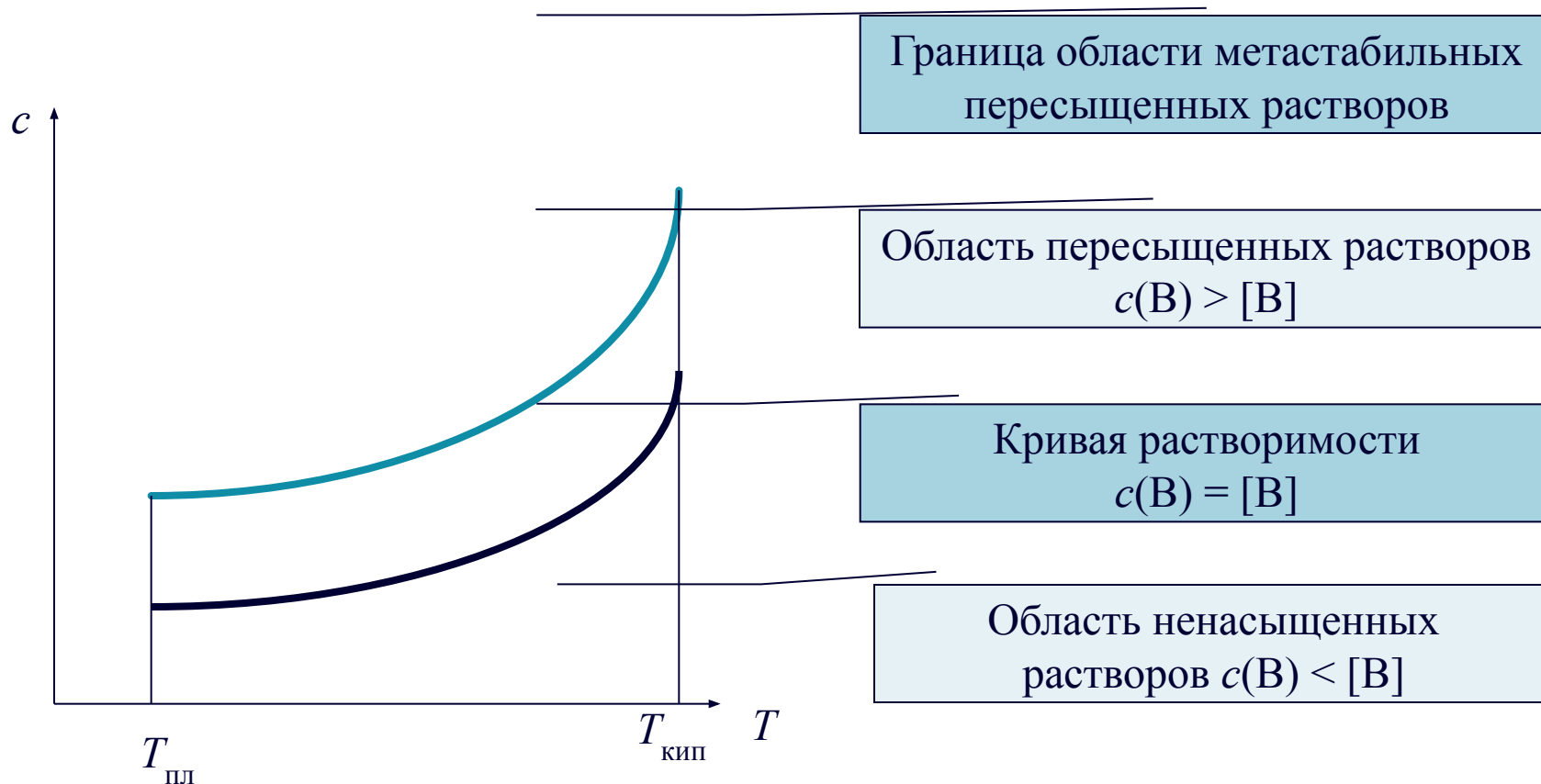


# Растворимость твердых веществ в жидкостях

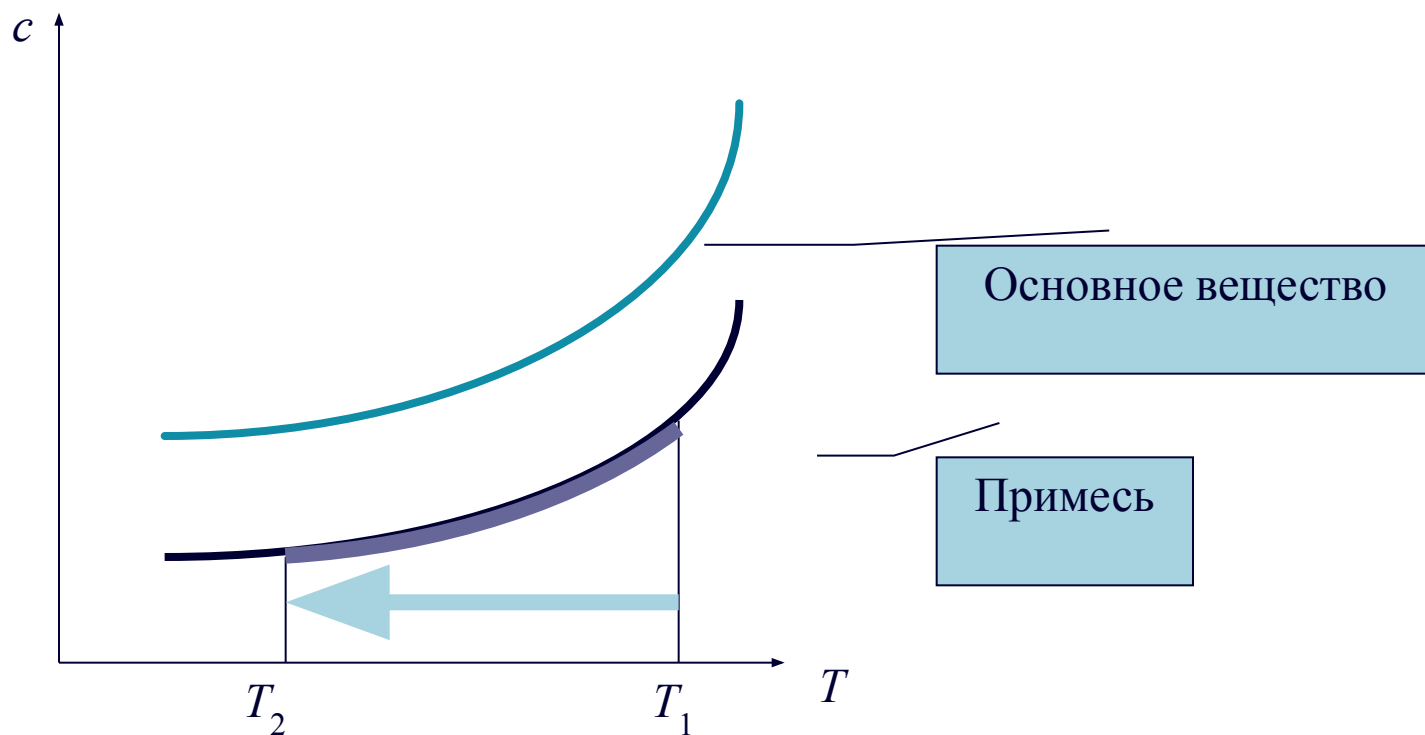
- **Влияние давления**
  - $\Delta V \approx 0$ ; давление не влияет
- **Влияние температуры**



# Диаграмма растворимости



# Перекристаллизация





# Растворы электролитов

---

Электролитическая диссоциация

# Сильные электролиты

---



$$[MA] = 0, [M^+] = [A^-] = c_0$$

Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс.}}(MA)}{n_0(MA)} = \frac{n(M^+)}{n_0(MA)} = \frac{[M^+]}{c_0} = 1$$

# Слабые электролиты

---



$$[MA] > 0, [M^+] = [A^-] < c_0$$

Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс.}}(MA)}{n_0(MA)} = \frac{n(M^+)}{n_0(MA)} = \frac{[M^+]}{c_0} < 1$$

# Слабые электролиты

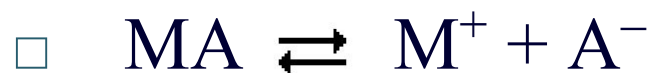
---



**Константа диссоциации  $K_D$  :**

$$K_D = \frac{[M^{a+}]^x [A^{b-}]^y}{[M_x A_y]}$$

# Закон разбавления Оствальда



$$[M^+] [A^-]$$

$$K_D = \frac{[M^+] [A^-]}{[MA]}$$

□  $[M^+] = [A^-] = \alpha c_0$

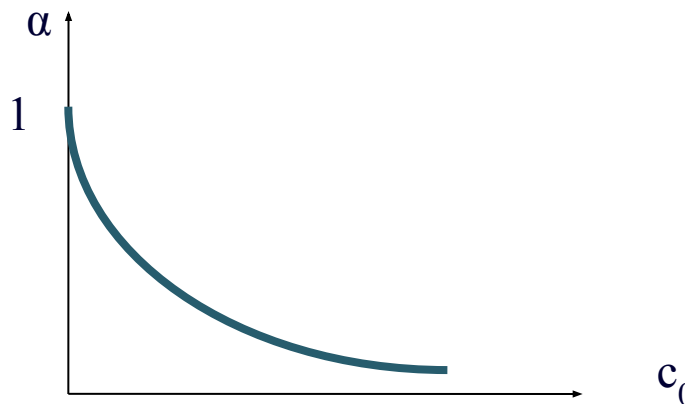
□  $[MA] = (1 - \alpha) c_0$

$$K_D = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha)$$

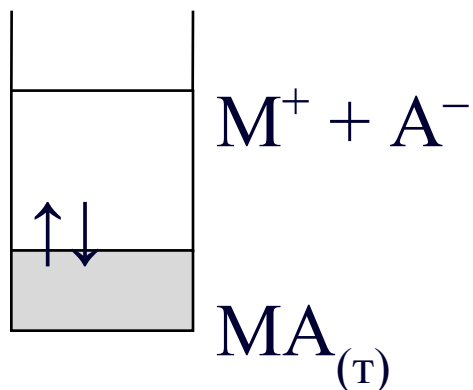
□ если  $\alpha \ll 1$  ( $\alpha < 0,05$ )

$$K_D = \alpha^2 c_0$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c_0}}$$

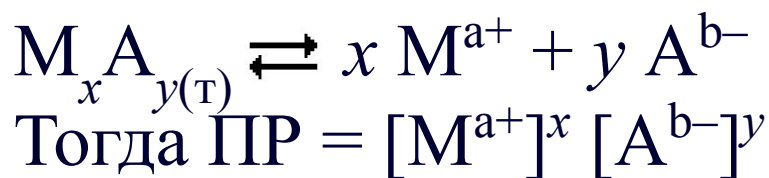


# Гетерогенные ионные равновесия



- $MA_{(T)} \rightleftharpoons M^+ + A^-$
- Для малорастворимых сильных электролитов:
- $K_c = [M^+][A^-] = \text{ПР}(MA)$   
(произведение растворимости)

В общем виде:



$\text{ПР} = \text{const}$  при  $T = \text{const}$

$\text{ПР} = f(T)$

# Растворимость ( $L$ ), моль/л

---



$$[M^{a+}] = x L; [A^{b-}] = y L$$

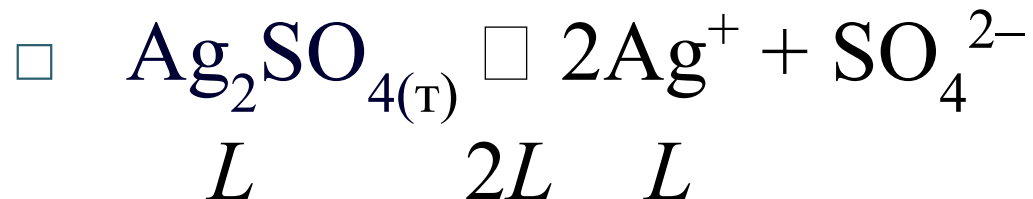
$$ПР(M_x A_y) = (x L)^x (y L)^y = x^x y^y L^{x+y}$$

$$L = \sqrt[x+y]{\frac{ПР(M_x A_y)}{x^x y^y}}$$

# Задача

---

*Рассчитать растворимость сульфата серебра, если  $PP(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-5}$*



$$\square \quad PP = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2L)^2 L = 4L^3$$

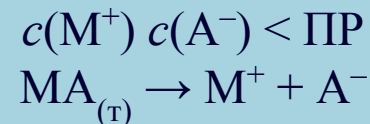
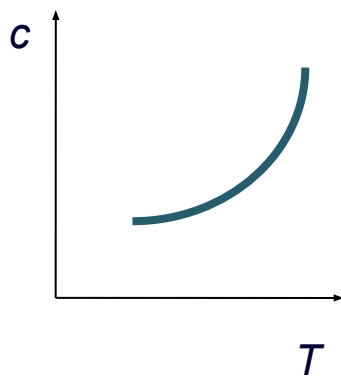
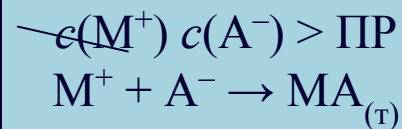
$$L = \sqrt[3]{\frac{PP}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$



# Условия осаждения и растворения осадков



$$c(M^+) c(A^-) = [M^+] [A^-] = \text{ПР}$$



Для малорастворимого сильного электролита  $M_x A_y$ :

условие растворения осадка:  $[M^{a+}]^x [A^{b-}]^y < \text{ПР}$

условие выпадения осадка:  $[M^{a+}]^x [A^{b-}]^y > \text{ПР}$

# Введение одноименного иона

---



Увеличение  $c(M^{a+})$  или  $c(A^{b-})$



Сдвиг равновесия в сторону образования  
осадка

# Удаление одноименного иона

---



Уменьшение  $c(M^{a+})$  или  $c(A^{b-})$



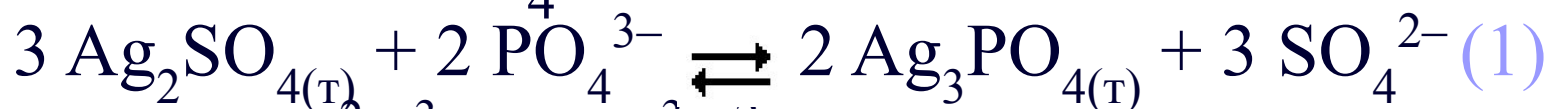
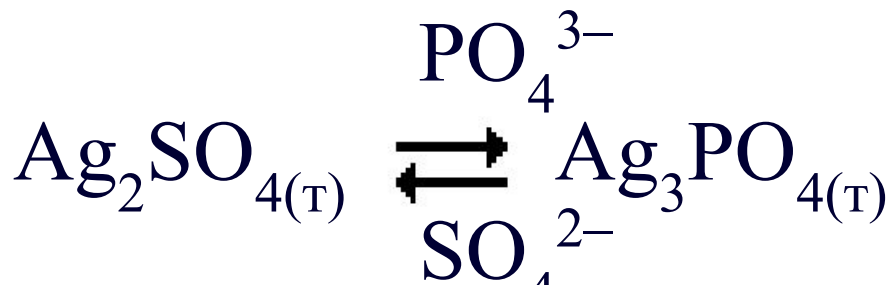
Сдвиг равновесия в сторону растворения  
осадка

# Удаление одноименного иона

---

- Связывание в виде менее растворимого вещества (осадок  $\text{AgCl} \xrightarrow{\text{I}^-} \text{осадок AgI}$ )
- Связывание в виде комплексного иона (осадок  $\text{PbSO}_4 \xrightarrow{\text{OH}^-} [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ )
- Перевод в другую форму (осадок  $\text{BaCrO}_4 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )

# Переосаждение



$$K_C = [\text{SO}_4^{2-}]^3 / [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$\text{ПР}_1 = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$$

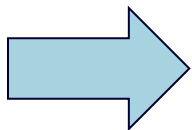


$$\text{ПР}_2 = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$



$$(1) = 3(2) - 2(3)$$

$$K_C = (\text{ПР}_1)^3 / (\text{ПР}_2)^2 \sim (10^{-5})^3 / (10^{-18})^2 > 1$$



# *В каком минимальном объеме воды можно растворить 1 г гипса?*

□ **Условие задачи**

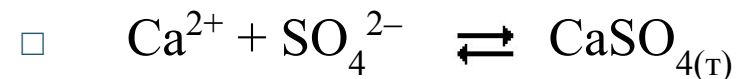
□  $V(\text{H}_2\text{O}) = ?$

□  $m(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г}$

□  $\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = 4 \cdot 10^{-5}$

□  $M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 172 \text{ г/моль}$

□ **Уравнение фазового равновесия**



$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = c^2$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = n / c = m / (M \cdot c) = m / (M \sqrt{\text{ПР}}) \sim 0,920 \text{ л}$$

*Выпадет ли осадок при сливании равных объемов миллимолярных растворов нитрата серебра(I) и хлорида натрия?*

---

$$c_0(\text{AgNO}_3) = c_0(\text{NaCl}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$V(\text{р. AgNO}_3) = V(\text{р. NaCl})$$

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Для малорастворимого сильного электролита  $\text{M}_x\text{A}_y$   
условие выпадения осадка:  $[\text{M}^{a+}]^x [\text{A}^{b-}]^y > \text{ПР}$

После смешивания растворов:

$$c(\text{Ag}^+) = c_0(\text{Ag}^+) V(\text{р. AgNO}_3) / (V(\text{р. AgNO}_3) + V(\text{р. NaCl})) = \\ = 1/2 c_0(\text{Ag}^+) = 1/2 c_0(\text{AgNO}_3)$$

$$c(\text{Cl}^-) = 1/2 c_0(\text{Cl}^-) = 1/2 c_0(\text{NaCl}) \\ 1/2 c_0(\text{AgNO}_3) \cdot 1/2 c_0(\text{NaCl}) = 2,5 \cdot 10^{-7} > \text{ПР} \\ (\text{AgCl})$$

**Осадок выпадет**

# Протолитическая теория кислот и оснований

---

1923 г.

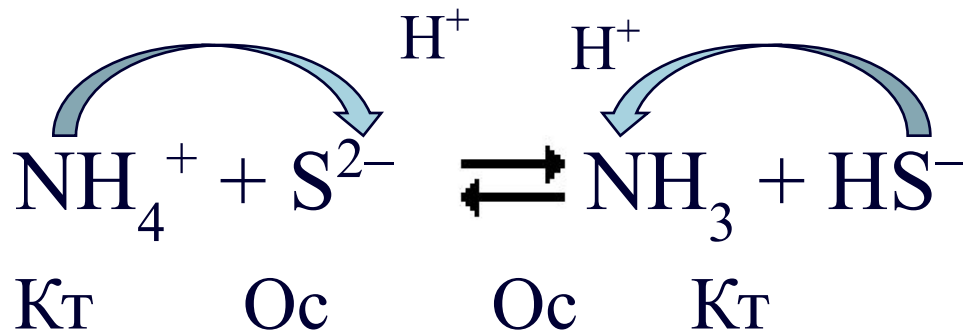
Йоханес Брёнстед

Томас Лаури



# Протолитическая теория

- кислотные или основные свойства частиц обусловлены их способностью отдавать или присоединять катион водорода (протон  $H^+$ )



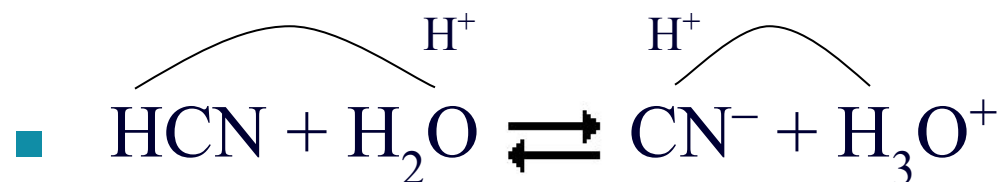
Пары "сопряженная кислота / сопряженное основание":



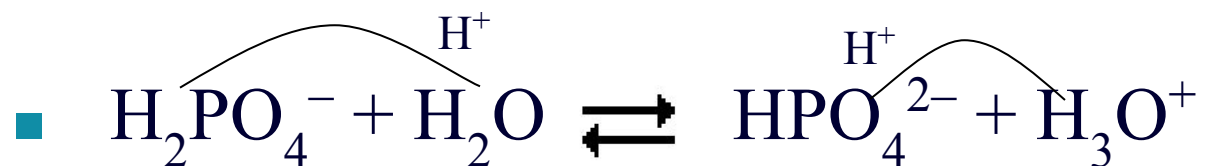
# Кислоты

---

□ нейтральные:



□ анионные:

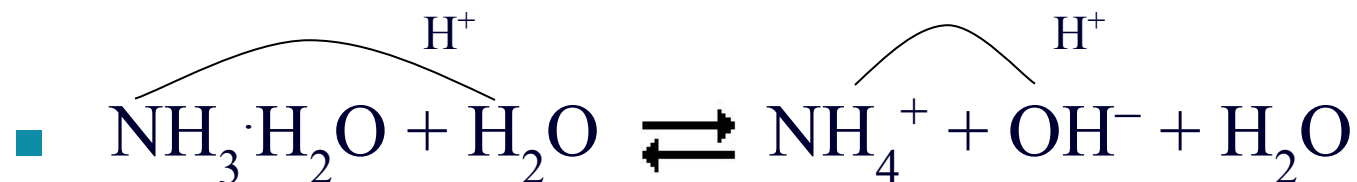


□ катионные:

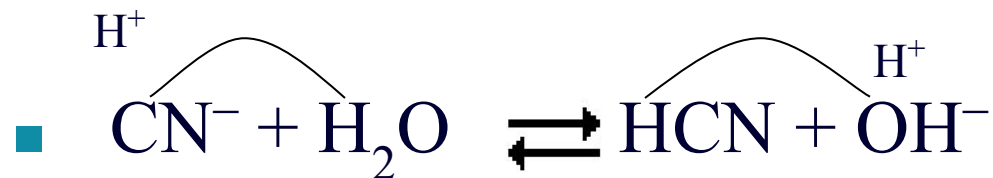


# Основания

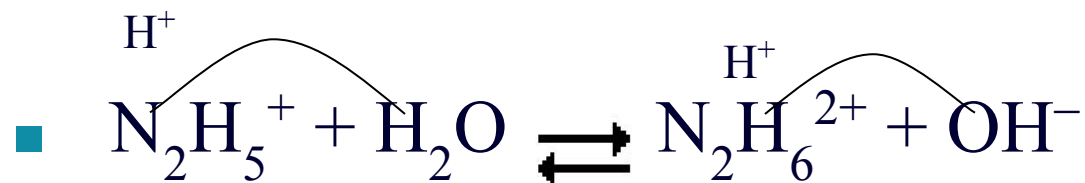
□ нейтральные:



□ анионные:

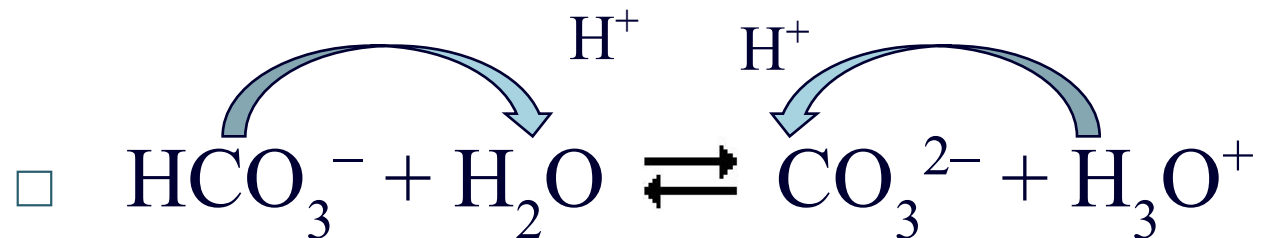


□ катионные:

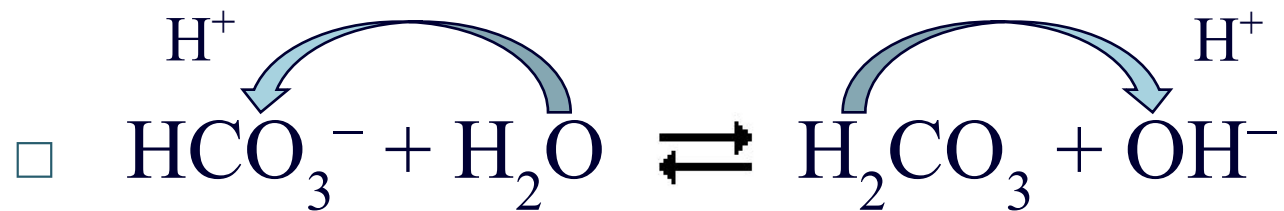


# Амфолиты

---



КТ



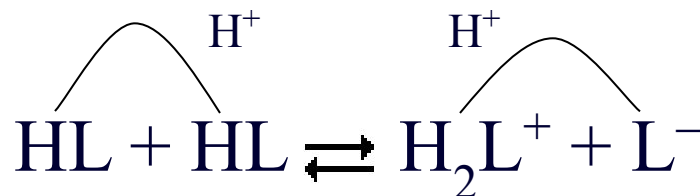
Ос

# Растворители

---

- Апротонные:
  - $C_6H_6$ ,  $CS_2$ ,  $CCl_4$
- Протонные
  - $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_5OH$   
(амфолиты)

- Автопротолиз:

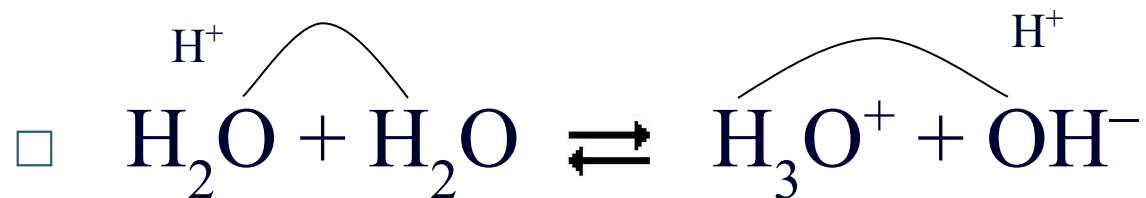


- Константа автопротолиза (ионное произведение):

$$K_S = [H_2L^+] [L^-]$$

# Ионное произведение воды

---



При стандартной температуре 298 К (25 °С):

$$\square \quad K_{\text{В}} (K_{\text{w}}) = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

В чистой воде при 25 °С:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = K_{\text{В}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

# Водородный показатель (pH)

---

- $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

## Гидроксидный показатель (pOH)

- $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$
- $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$
  
- $\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_{\text{B}} = 14$

# Водородный показатель (pH)

---

- В чистой воде при 25°C
  - $pH = pOH = 7$
  - **Среда нейтральная**
- Если  $[H_3O^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ , то  $pH < 7$ 
  - **Среда кислотная**
- Если  $[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}$ , то  $pOH < 7$  и  $pH > 7$ 
  - **Среда щелочная**



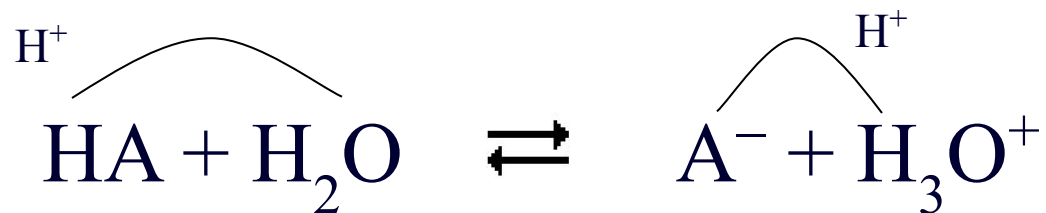
# Шкала pH

---

- При  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1$  моль/л  
(например, в 0,1 М растворе HCl)  
pH = 1 (нижний предел).
- При  $[\text{OH}^-] = 0,1$  моль/л  
(например, в 0,1 М растворе KOH)  
pH = 13 (верхний предел).

# Константа кислотности

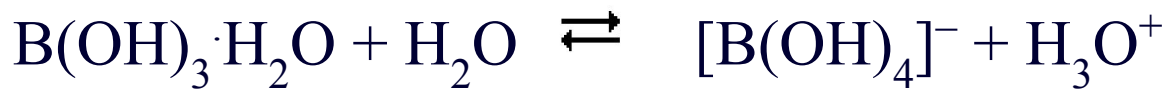
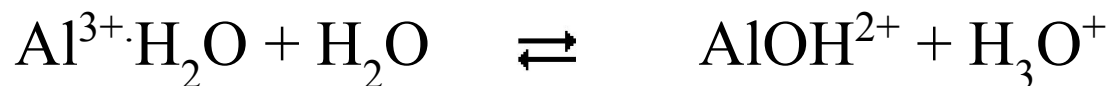
---



$$K_K (K_a) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

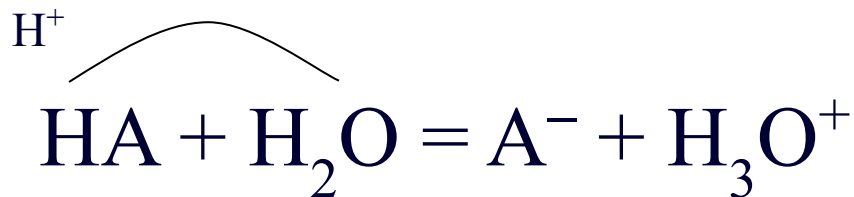
# Слабые кислоты

- | □ Сопряженная пара   | $K_K$                |
|--|----------------------|
| □ $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$                           | $1,7 \cdot 10^{-5}$  |
| □ $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{AlOH}^{2+}$                 | $9,6 \cdot 10^{-6}$  |
| □ $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$   | $1,1 \cdot 10^{-7}$  |
| □ $\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / [\text{B}(\text{OH})_4]^-$ | $5,8 \cdot 10^{-10}$ |



# Сильные кислоты

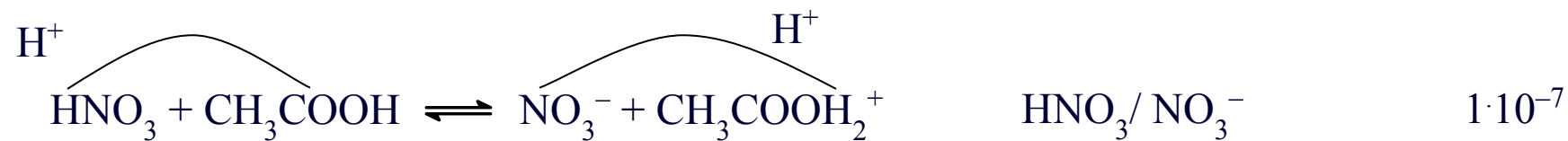
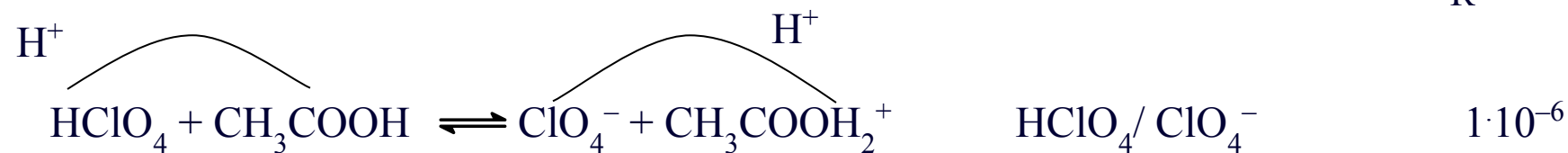
---



- Бескилородные кислоты: HCl, HBr, HI
- **Кислородсодержащие кислоты состава  $\text{H}_x\text{ЭO}_y$ , если  $y - x \geq 2$  (правило Полинга)**
- Протолиз сильных кислот **необратим**
- Анионы сильных кислот являются **непротолитами** и не участвуют в реакциях протолиза

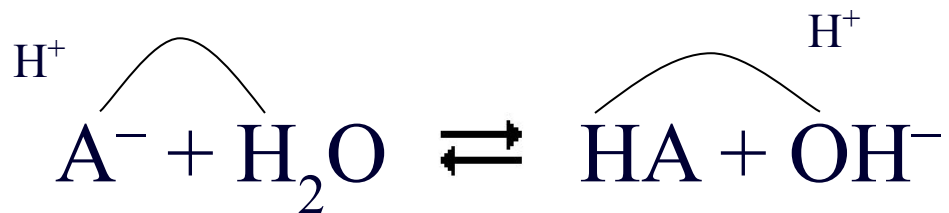
# Сила кислот в неводных растворителях

Уравнение реакции протолиза      Сопряженная пара       $K_K$



# Константа основности

---



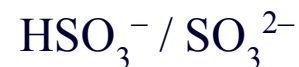
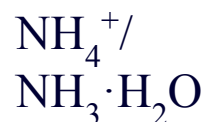
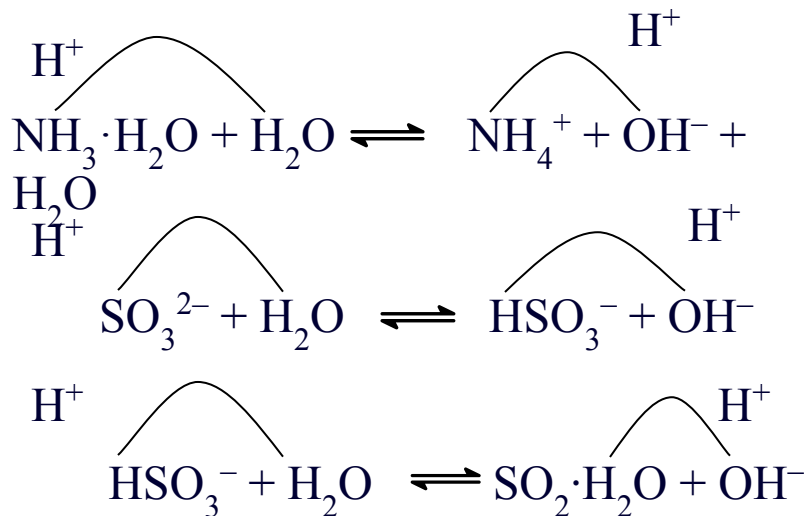
$$K_o(K_b) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

# Слабые основания

Уравнение реакции протолитиза

Сопряженная пара

$K_o$



$$1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$1,6 \cdot 10^{-7}$$

$$6,0 \cdot 10^{-13}$$

# Сильные основания

---

- Анионы:
  - амид-ион  $\text{NH}_2^-$
  - метилат-ион  $\text{CH}_3\text{O}^-$  и другие алкоголят-ионы
  - гидроксид-ион  $\text{OH}^-$
- Соединения, дающие эти ионы при диссоциации
  - $\text{MOH}$ ,
  - $\text{M(OH)}_2$ ,
  - и др.

где M – щелочной элемент или Tl(I)

где M – Ba, Ra

Катионы – непротолиты!



# Малорастворимые гидроксиды

---



Слабое основание?

Сильное основание?

$$P.P. = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

# Связь $K_K$ и $K_O$ для пары $\text{HA}/\text{A}^-$

---

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

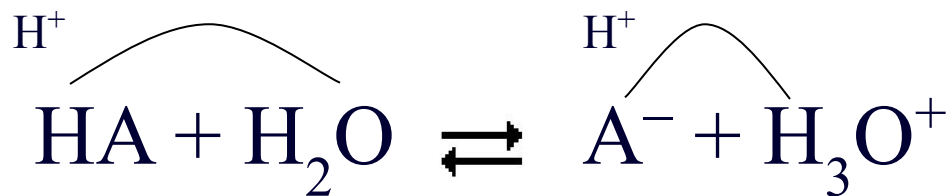
$$K_O = K_B / K_K$$

# Степень протолиза ( $\alpha$ )

---

– отношение числа частиц, подвергшихся протолизу, к исходному числу частиц

Для реакции протолиза слабой кислоты:



$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0(\text{НА})} = \frac{[\text{A}^-]}{c_0(\text{НА})}$$

( $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$  при отсутствии в растворе других протолитов)

# Закон разбавления Оствальда

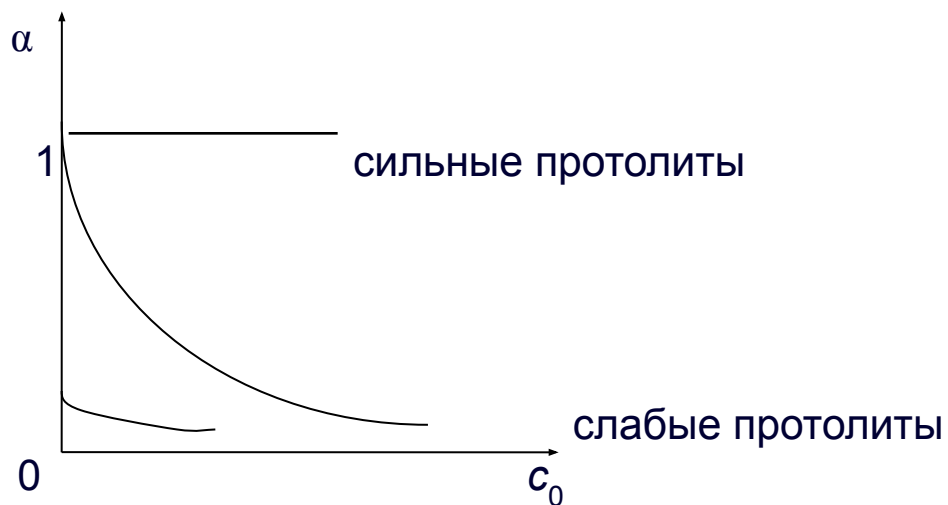
---

$$K_K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha c_0 \alpha c_0}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} \approx \alpha^2 c_0$$

При  $\alpha \ll 1$  ( $\alpha < 0,05$ ):

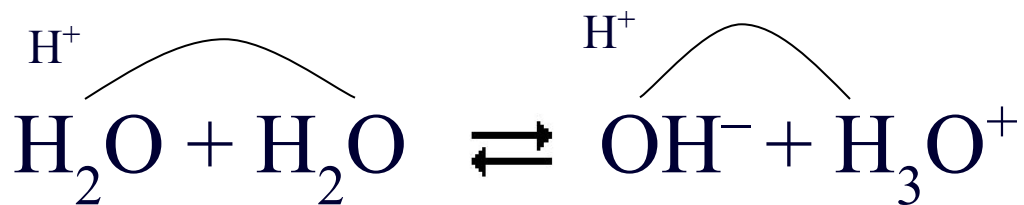
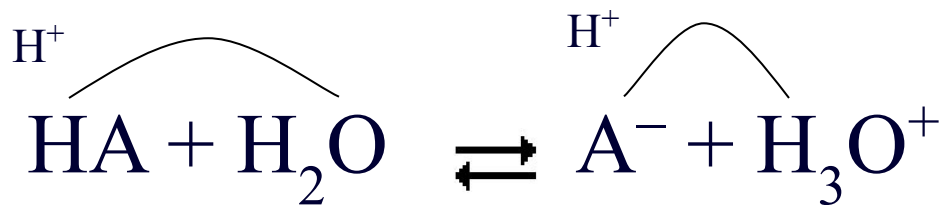
$$\alpha = \sqrt{K_K / c_0}$$

# Степень протолитиза



# Учет автопротолиза воды

---



$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_0} \left( \neq \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} \right)$$

$$K_K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0 - [\text{A}^-]}$$

# Учет автопротолиза воды

---

$$K_K c_0 - K_K [A^-] = [A^-][H_3O^+]$$

$$[A^-] = \frac{K_K c_0}{K_K + [H_3O^+]}$$

$$\alpha = \frac{K_K}{K_K + [H_3O^+]}$$

# Учет автопротолиза воды

---

- При бесконечном разбавлении:

$$c_0 \rightarrow 0; [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\alpha \rightarrow \frac{K_K}{K_K + 10^{-7}}$$




$$\text{при } K_K \geq 10^{-5} \quad \alpha \rightarrow 1$$

$$\text{при } K_K = 10^{-7} \quad \alpha \rightarrow 0,5$$



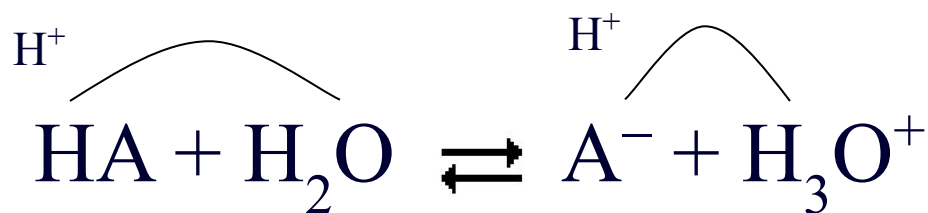
# Сдвиг протолитических равновесий

---

- **Изменение концентрации слабого протолита**
  - закон разбавления Оствальда
  - разбавление 
- **Изменение температуры**
  - протолитиз – эндотермический процесс
  - нагревание 
- **Изменение концентрации одноименных ионов**
  - принцип Ле Шателье
  - введение одноименных ионов 

# Сдвиг протолитических равновесий

Протолиз слабой кислоты в присутствии сильной кислоты:

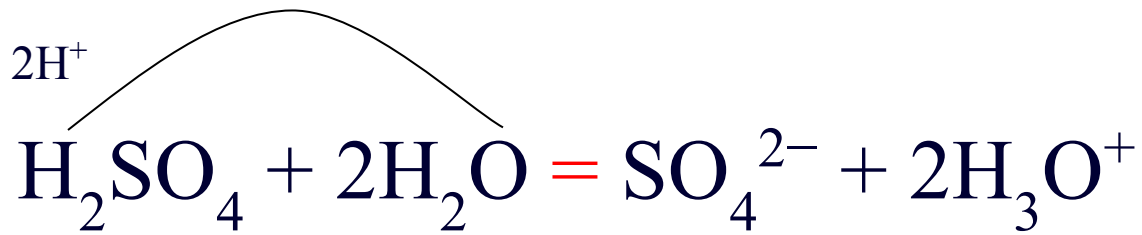


$$\alpha' = \frac{[\text{A}^-]}{c_0(\text{HA})}$$

$$K_{\kappa} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha' c_0 [\text{H}_3\text{O}^+]}{(1-\alpha)c_0} \approx \frac{\alpha' c_0 [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \alpha' [\text{H}_3\text{O}^+]$$

*Определите pH в 0,001 М  
растворе серной кислоты.*

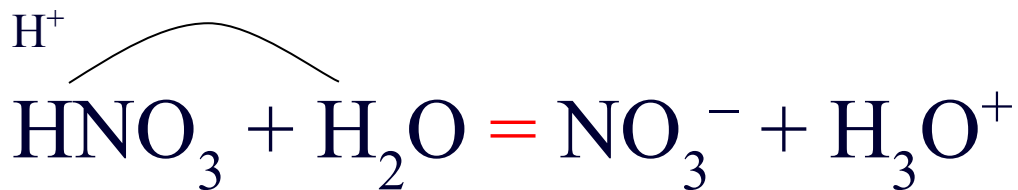
---



$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001 \text{ моль/л}$$

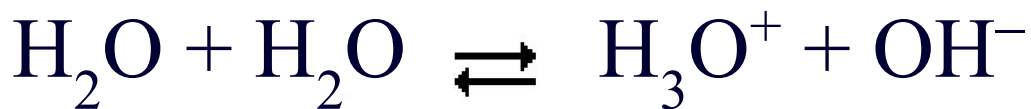
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(2c_0) = -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

Определите pH в растворе азотной кислоты с концентрацией  $c_0 = 1 \cdot 10^{-11}$  моль/л.



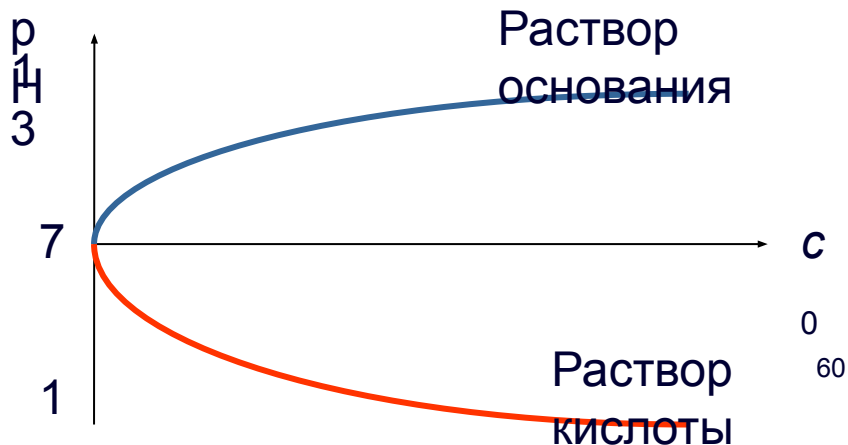
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 = 1 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 11$$



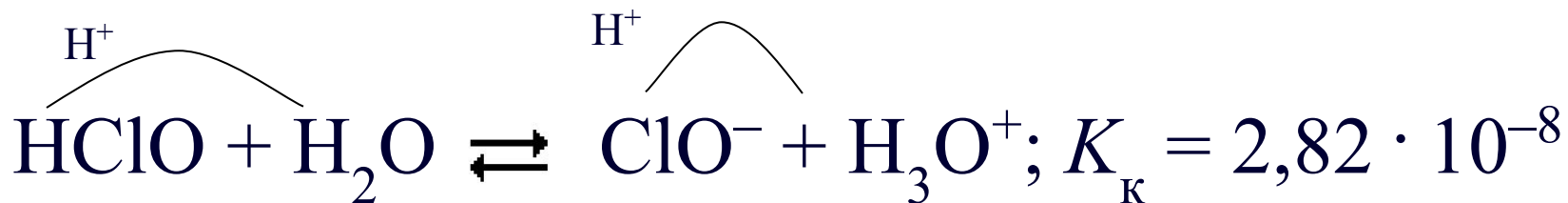
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$$

Ответ: pH 7



Определите pH в 0,002М растворе хлорноватистой кислоты при 25 °С.

---

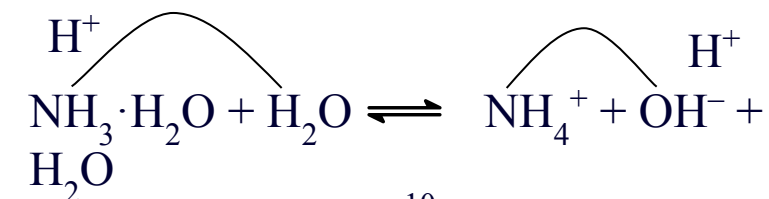


$$[\text{ClO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]; [\text{HClO}] = c_0$$

$$K_K = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg \sqrt{K_K c_0} = -\lg \sqrt{2,82 \cdot 10^{-8} \cdot 0,002} = 5,12$$

# Определите рН в 0,002М растворе аммиака при 25 °С.



$$\square K_K = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

$$\square K_B = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\square [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]; [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = c_0$$

$$K_O = \frac{K_B}{K_K} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg \sqrt{\frac{K_B}{K_K} c_0} = 14 + \lg \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,002}{5,75 \cdot 10^{-10}}} = 10,27$$

# Обратимый гидролиз солей

---

1. Диссоциация
2. Протолиз

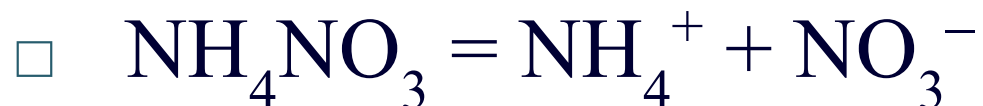
# Гидролиз солей

---

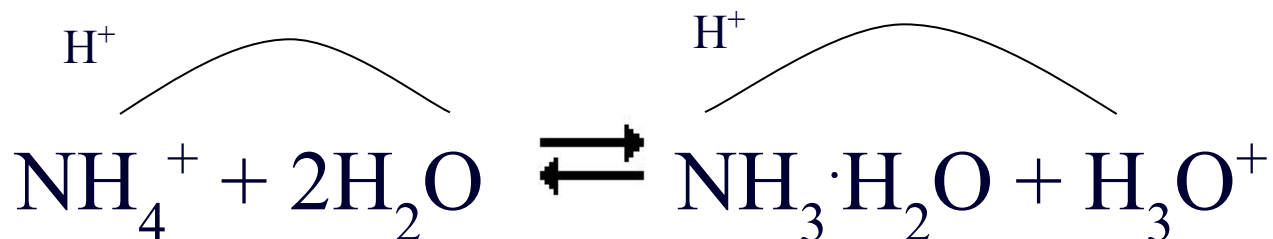


непротолиты

Нет гидролиза, нейтральная среда, рН 7



Кт      непротолит

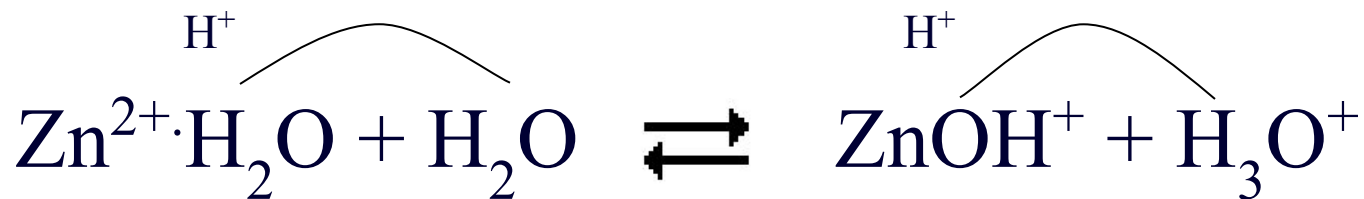
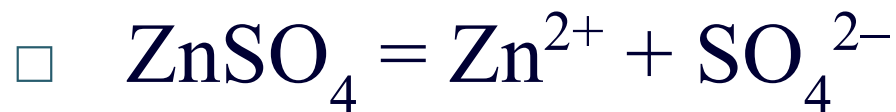


Гидролиз по катиону, кислотная среда, рН < 7

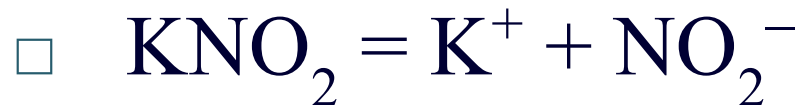


# Гидролиз солей

---

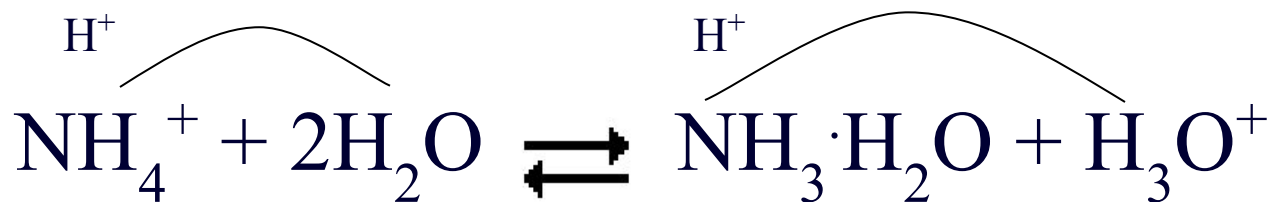
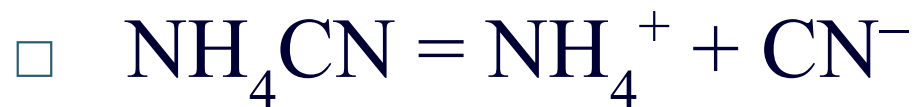


Гидролиз по катиону, кислотная среда,  $\text{pH} < 7$



Гидролиз по аниону, щелочная среда,  $\text{pH} > 7$

# Гидролиз солей



$$K_{\text{к}} = 6 \cdot 10^{-10}$$



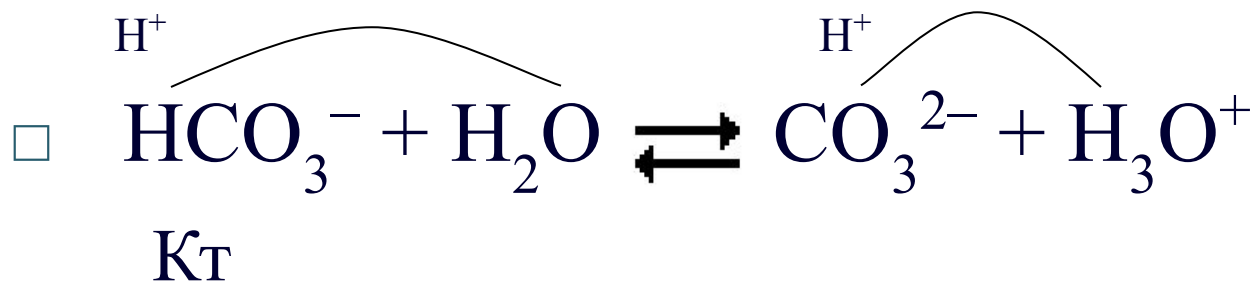
$$K_{\text{o}} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Гидролиз по катиону и аниону, рН ?

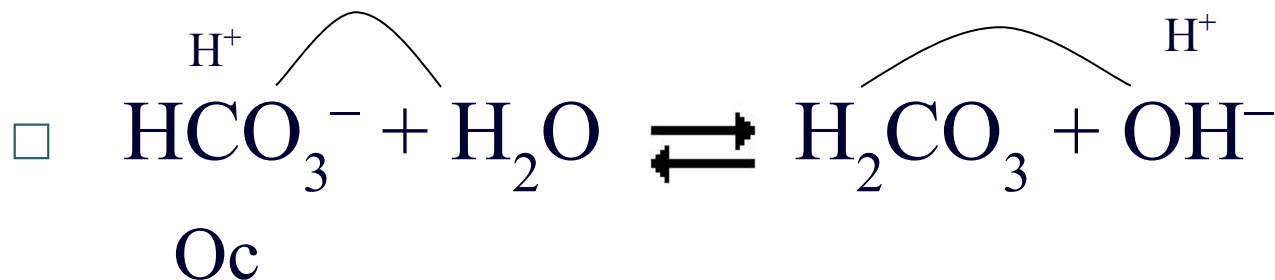
$$K_{\text{o}} > K_{\text{к}}$$

Слабощелочная среда, рН > 7

# Гидролиз кислых солей



$$K_K = 6 \cdot 10^{-11}$$



$$K_o = 2 \cdot 10^{-8}$$

$K_o > K_K$ ; слабощелочная среда, pH > 7

# Гидролиз солей

---

## Усиление ( $\alpha \uparrow$ )

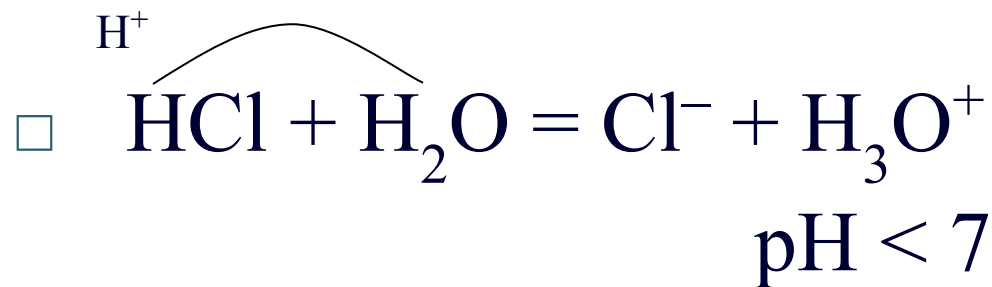
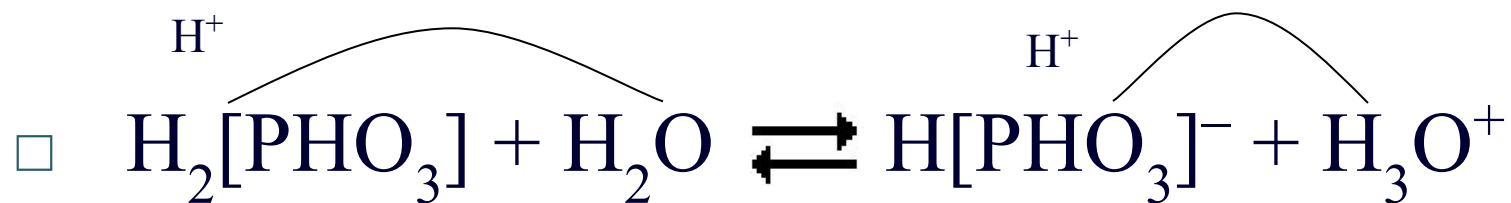
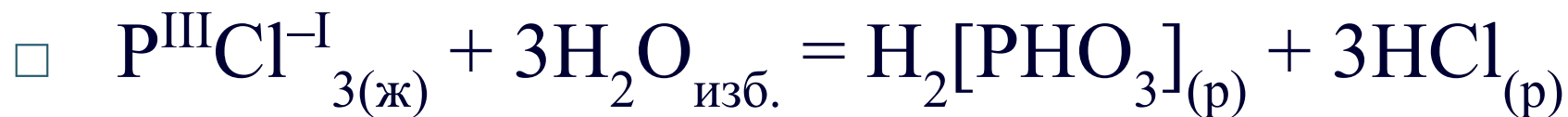
- Повышение температуры
- Понижение концентрации
- Связывание одноименных ионов

## Ослабление ( $\alpha \downarrow$ )

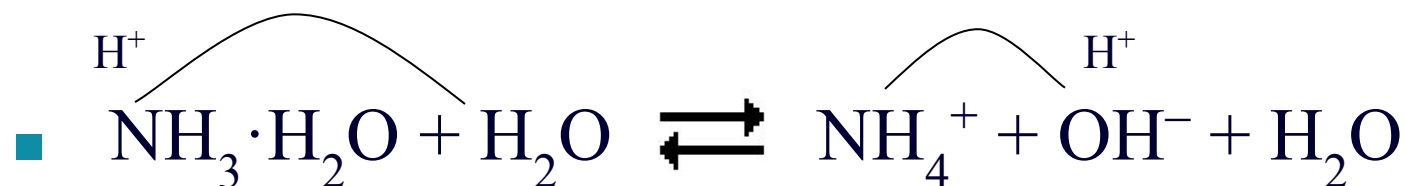
- Понижение температуры
- Повышение концентрации
- Введение одноименных ионов

# Необратимый гидролиз

---



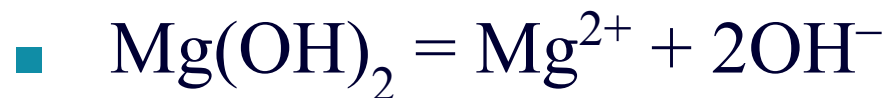
# Необратимый гидролиз



□ Если  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в осадке:



□ Если  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в растворе:



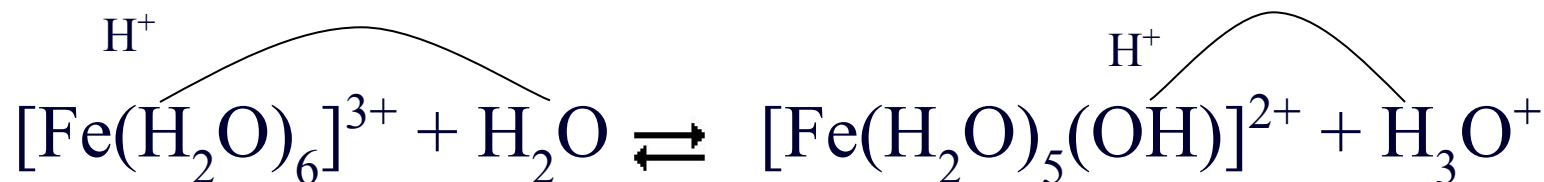
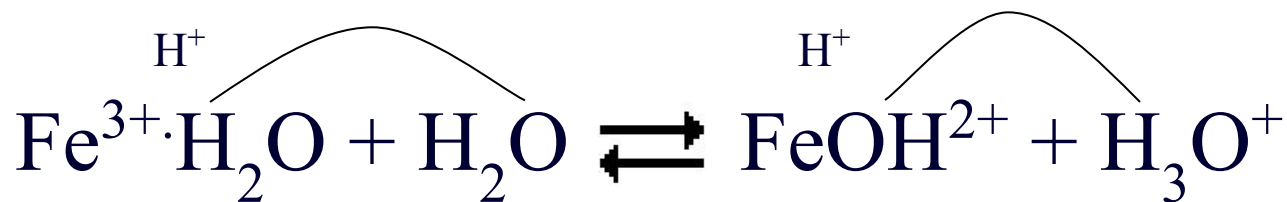
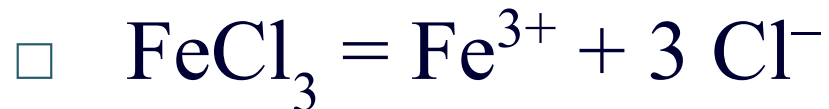
$$\text{pH} > 7$$

# Необратимый гидролиз

---

- $\text{Al}_2\text{S}_{3(\text{T})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$
- Совместный гидролиз:
  - $2\text{Al}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$

# Определите pH 0,1 М раствора хлорида железа(III).



$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0} \quad (\text{если считать } [\text{Fe}^{3+}] = c_0)$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg\sqrt{K_{\text{к}} c_0} = -\lg\sqrt{7 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 1,6$$



*Определите pH 0,1 М раствора хлорида железа(III).*

---

□ Более строгий подход:

если считать  $[\text{Fe}^{3+}] = c_0(1 - \alpha)$

$$\alpha^2 c_0$$

$$K_{\text{к}} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)}$$

*Определите рН 0,1 М раствора хлорида железа(III).*

---

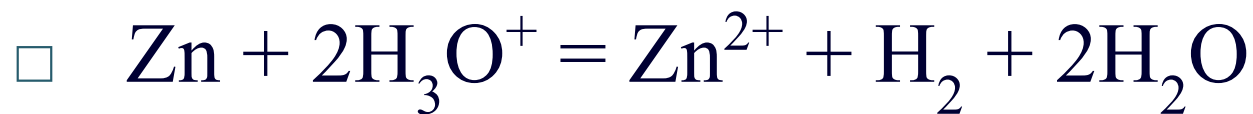
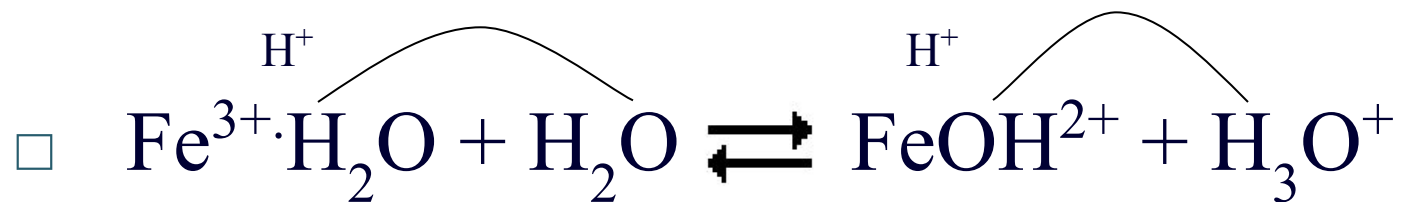
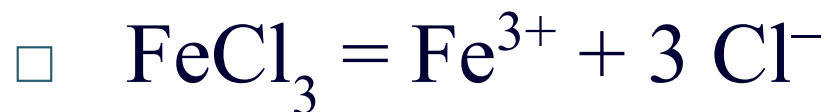
При  $c_0 = 0,1$  моль /л и  $K_{\text{к}} = 7 \cdot 10^{-3} = 0,007$ :

$$0,007 = \alpha^2 \cdot 0,1 / \{1 - \alpha\}$$

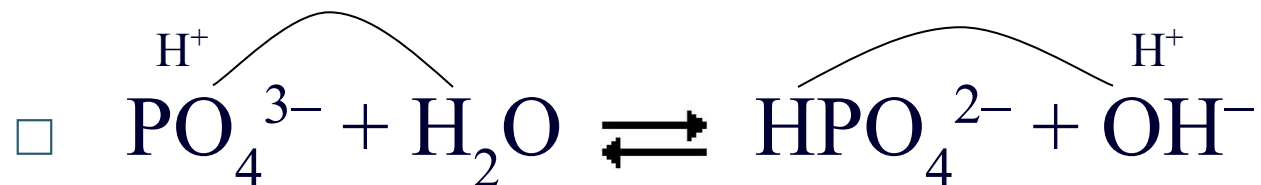
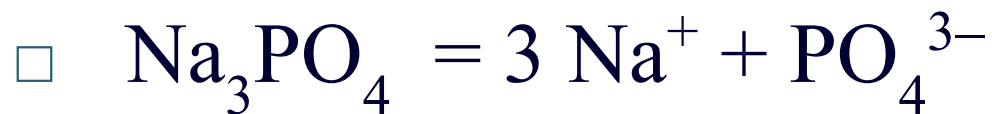
$$0,1\alpha^2 + 0,007\alpha - 0,007 = 0$$

$\alpha = 0,23$ ; второй корень отрицательный

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg\alpha c_0 = \lg 0,23 \cdot 0,1 = 1,6$$

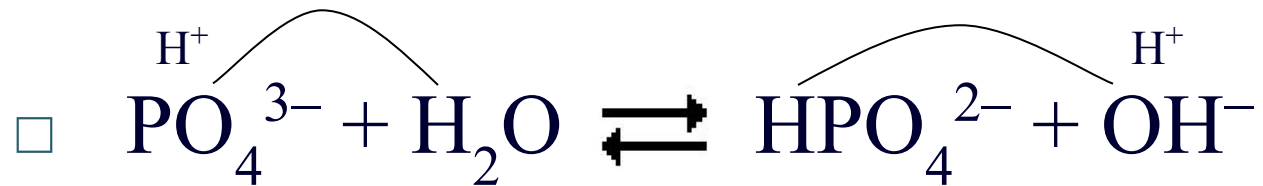
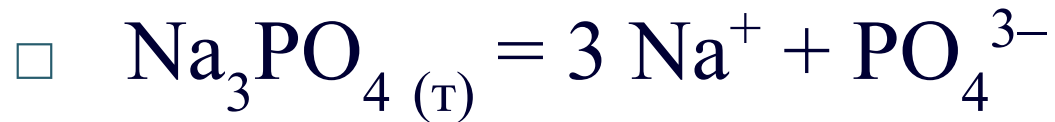


# Определите pH в 0,1 М растворе ортофосфата натрия.

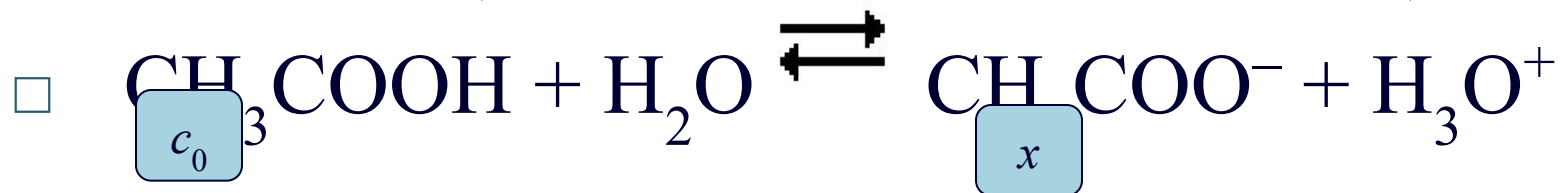
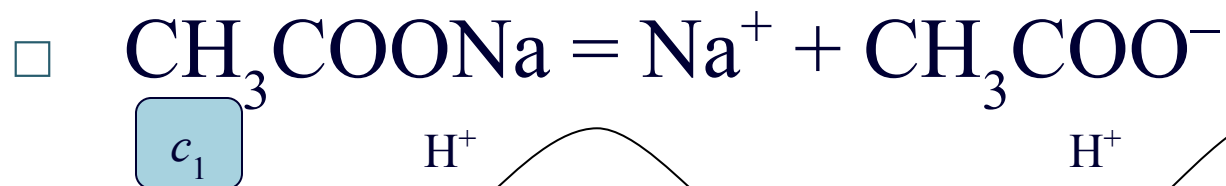


$$K_o = \frac{K_6}{K_K} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0}$$

$$pH = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg\sqrt{K_o c_0} = 14 + \lg\sqrt{\frac{K_6 c_0}{K_K}} = 14 + \lg\sqrt{\frac{10^{-14} 10^{-1}}{5 \cdot 10^{-13}}} = 12,7$$



Определите pH раствора, содержащего 0,001 моль/л уксусной кислоты и 0,1 моль/л ацетата натрия.



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_1 + x$$

Определите pH раствора, содержащего 0,001 моль/л уксусной кислоты и 0,1 моль/л ацетата натрия.

---

$$K_{\text{к}} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x(c_1 + x)}{c_0 - x} \approx \frac{c_1 x}{c_0}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[H_3O^+] = -\lg x = -\lg(K_{\text{к}} \cdot c_0 / c_1) = \\ &= -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3} / 10^{-1} = 6,7 \end{aligned}$$

При разбавлении раствора pH не меняется!

Буферный раствор

# Определите рН в водном растворе NaHA

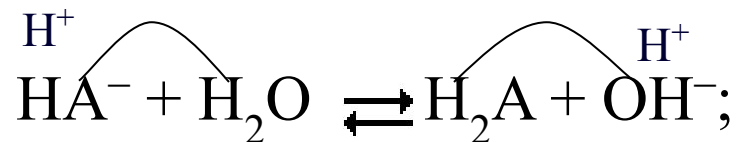
HA<sup>-</sup> – амфолит

(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и т.д.)

□ Диссоциация:

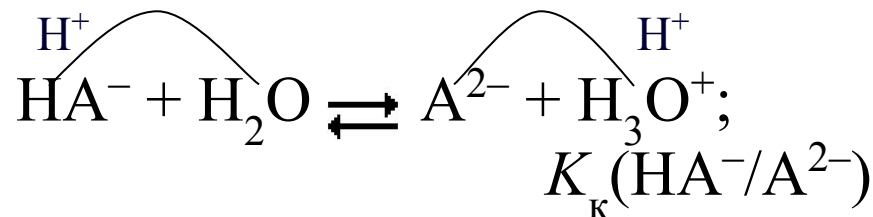


□ Протолиз иона-амфолита HA<sup>-</sup> как основания:



$$K_0(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = K_{\text{B}}/K_{\text{K}}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-)$$

□ Протолиз иона-амфолита HA<sup>-</sup> как кислоты:





# Определите pH в водном растворе NaHA

- Без вывода:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-)K_{\text{к}}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-})}$$

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-)K_{\text{к}}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-})}$$

- pH не зависит от концентрации амфолита

Буферный раствор


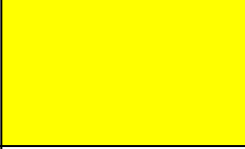

# Определите pH в водном растворе NaHA

---

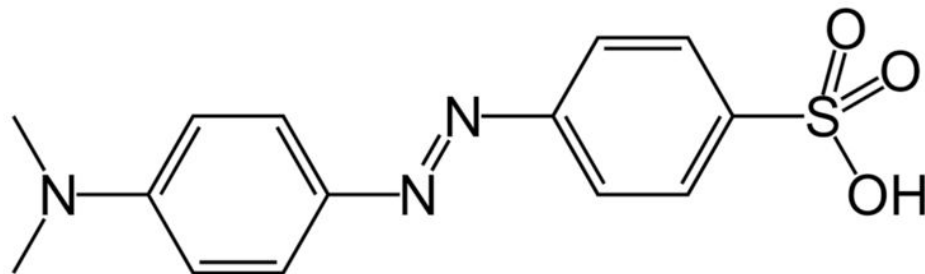
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( \text{p}K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) + \text{p}K_{\text{к}}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) \right)$$

| • | $\text{HA}^-$             | $\text{p}K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-)$ | $\text{p}K_{\text{к}}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-})$ | pH   |
|---|---------------------------|--|---|------|
| • | $\text{HCO}_3^-$          | 6,37   | 10,33   | 8,35 |
| • | $\text{HSO}_3^-$          | 1,78   | 7,20  | 4,49 |
| • | $\text{HS}^-$             | 6,98   | 12,91   | 9,94 |
| • | $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ | 2,14   | 7,21  | 4,68 |
| • | $\text{HPO}_4^{2-}$       | 7,21   | 12,34   | 9,78 |

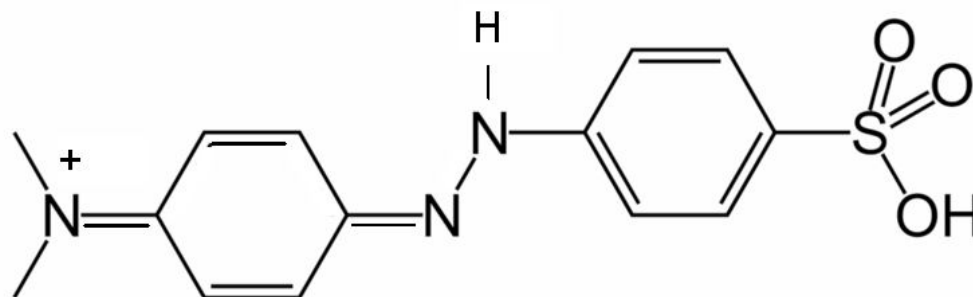
# Кислотно-основные индикаторы

| Индикатор                | Цвет сопряженной кислоты  |                 | Интервал рН | Цвет сопряженного основания   |                      |
|--------------------------|---|-----------------|-------------|---|----------------------|
| Метилловый<br>оранжевый  |    | красный         | 3,1–4,4     |    | оранжево-<br>жёлтый  |
| Лакмус                   |    | красный         | 5,0–8,0     |    | синий                |
| Бромтимоло-<br>вый синий |   | жёлтый          | 6,0–7,6     |   | синий                |
| Фенолфталеин             |  | бесцвет-<br>ный | 8,2–10,0    |  | малиново-<br>красный |

# Метилловый оранжевый



Желтый



Красный