

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).

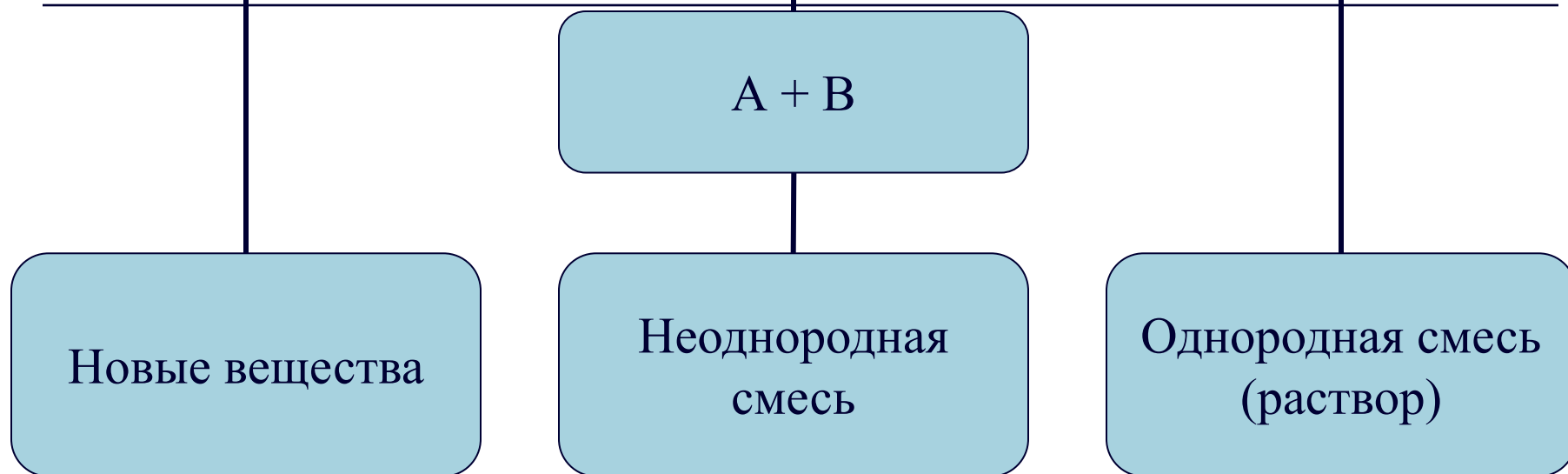
Один оптический диск

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
- Моляльная концентрация (моляльность)

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

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

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

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

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

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

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

Растворы

- Идеальные

- $\Delta V = 0; \Delta Q = 0$

- Реальные

- $\Delta V \neq 0$



- $\Delta Q \neq 0$

- $Q_{\text{растворение}} = -Q_{\text{разрыв связей}} + Q_{\text{образование связей}}$

Растворы

Концентрация вещества
меньше его
растворимости

□ Ненасыщенные



□ Насыщенные



□ Пересыщенные

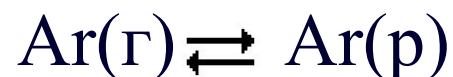


Растворимость
вещества – его
концентрация в
насыщенном растворе

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

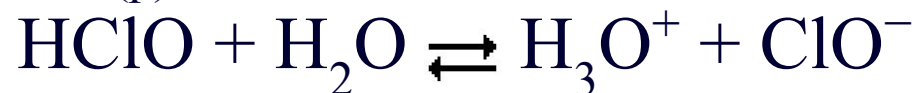
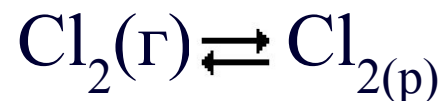
(растворимость увеличивается)

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**

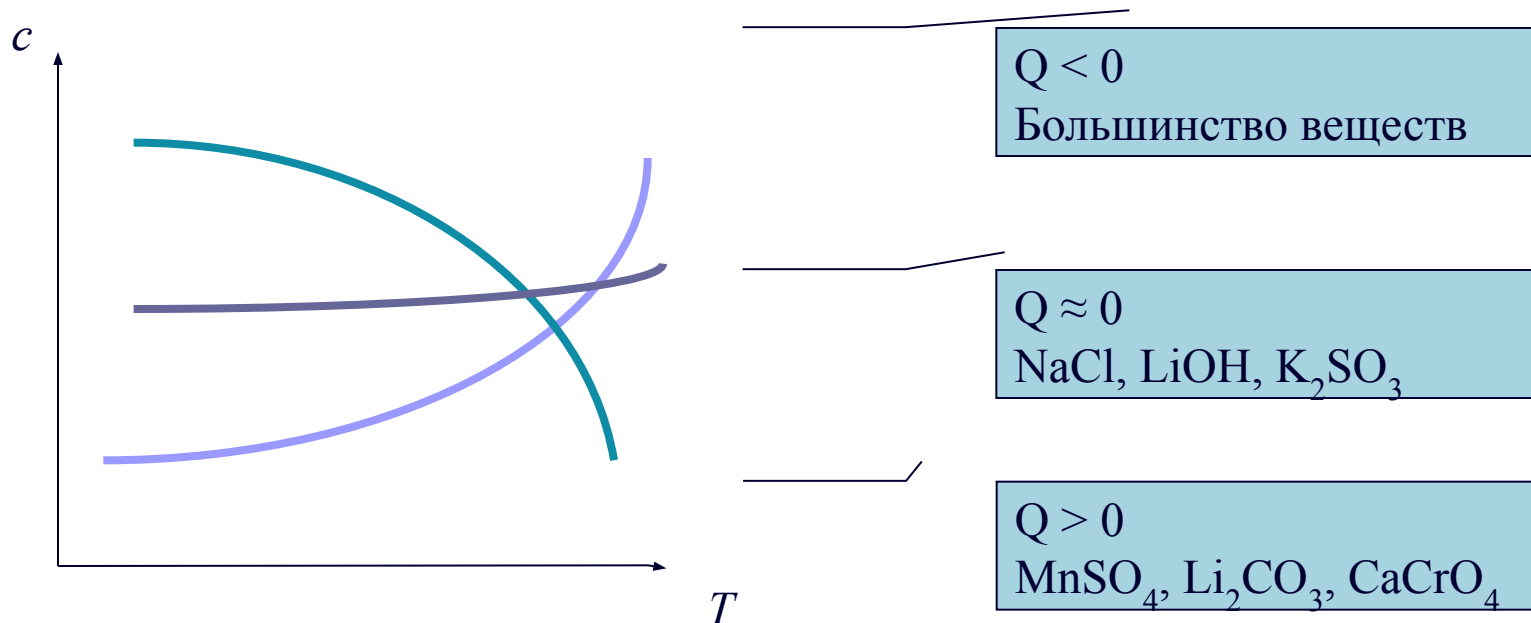
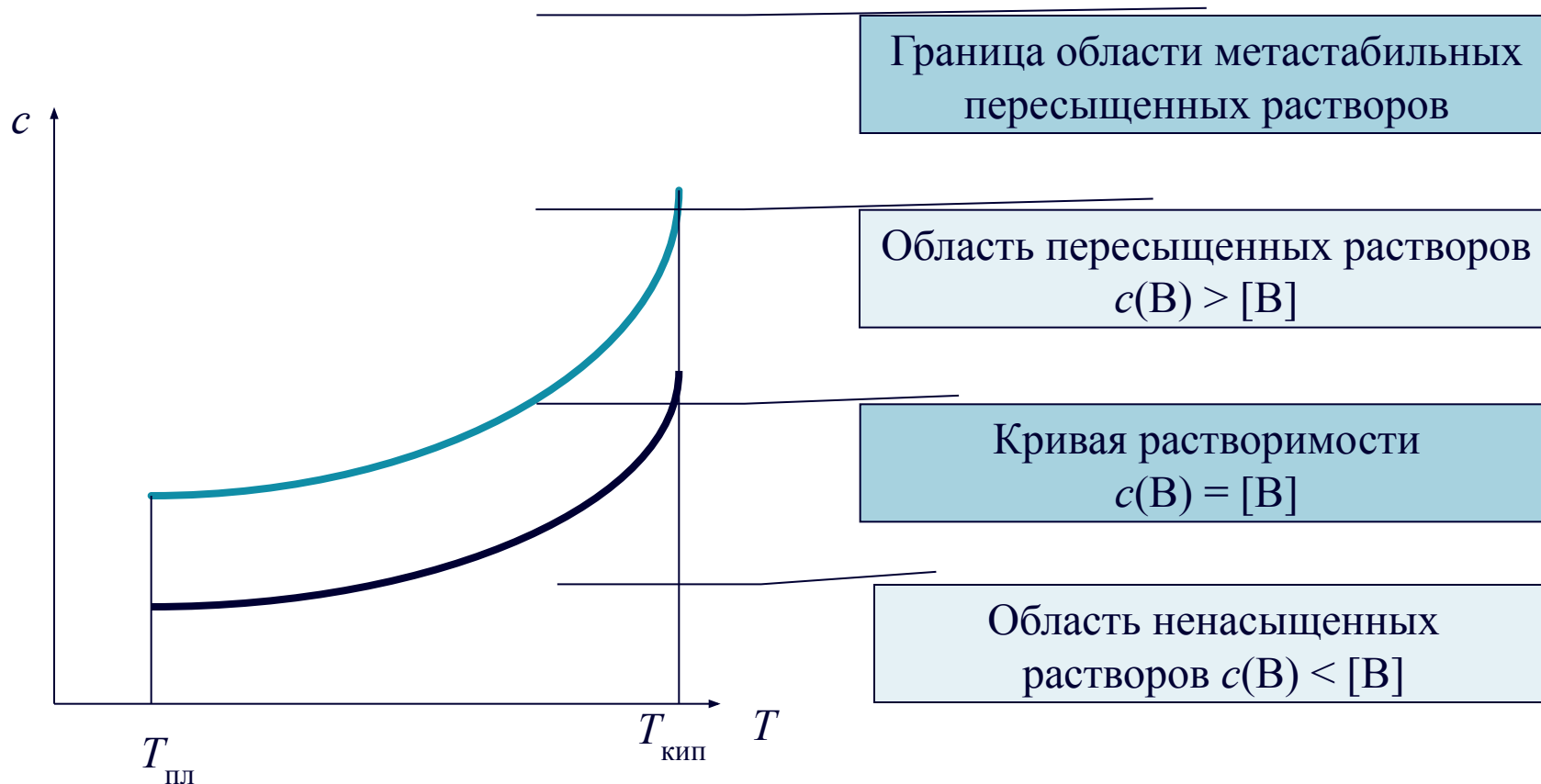
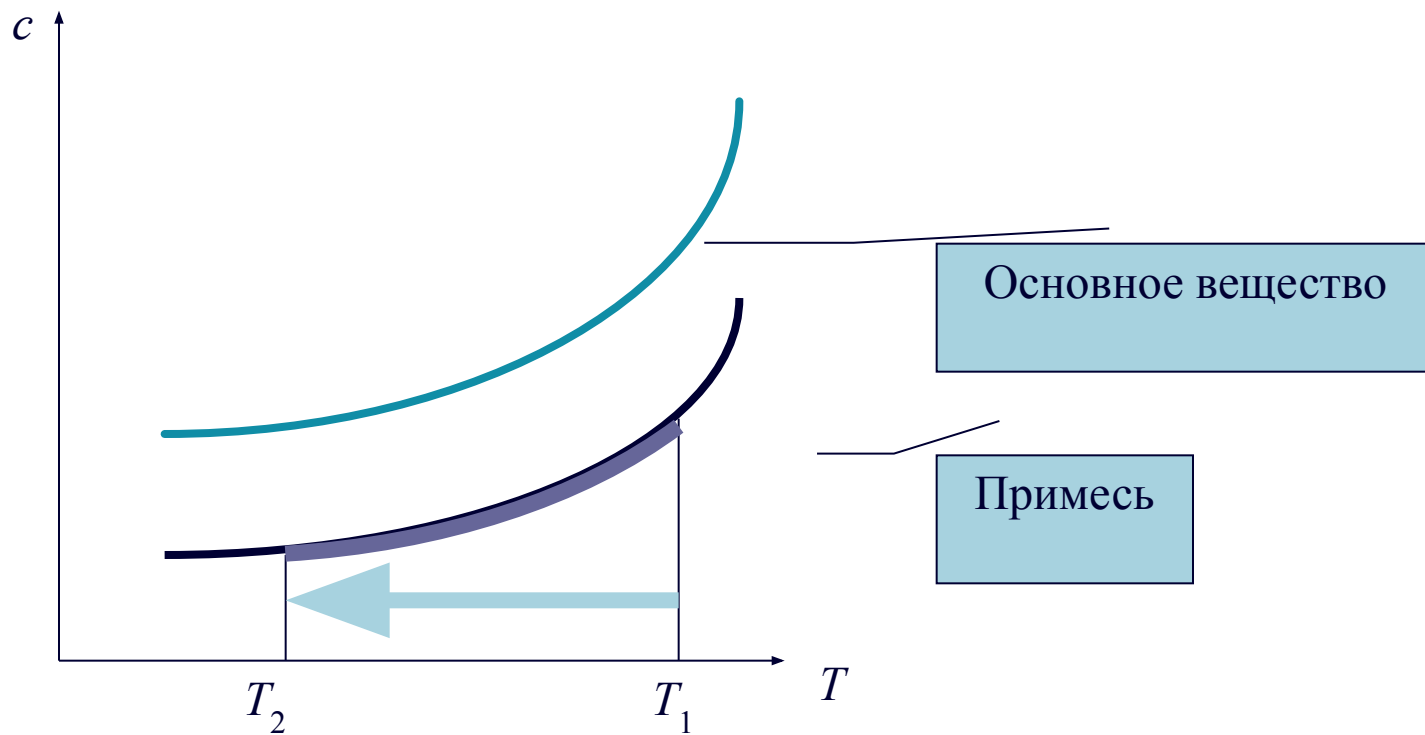


Диаграмма растворимости



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:

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

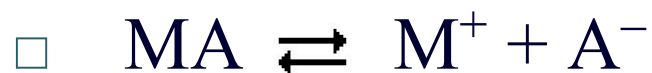
Слабые электролиты



Константа диссоциации K_D :

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

Закон разбавления Оствальда



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

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

$$[MA]$$

□ $[M^+] = [A^-] = \alpha c_0$

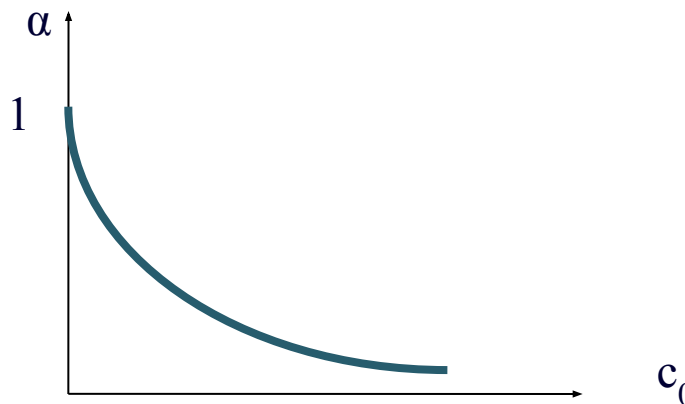
□ $[MA] = (1 - \alpha) c_0$

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

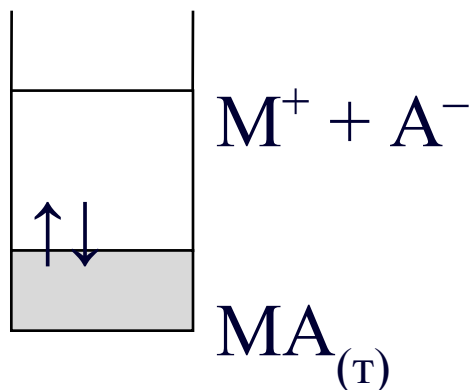
□ если $\alpha \ll 1$ ($\alpha < 0,05$)

$$K_D = \alpha^2 c_0$$

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

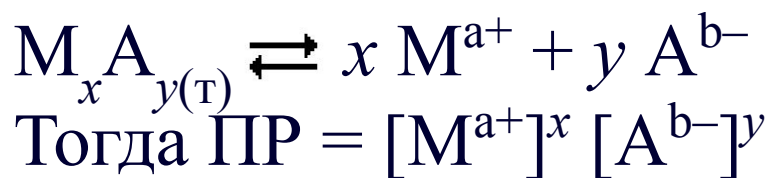


Гетерогенные ионные равновесия



- $MA_{(T)} \rightleftharpoons M^+ + A^-$
- 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



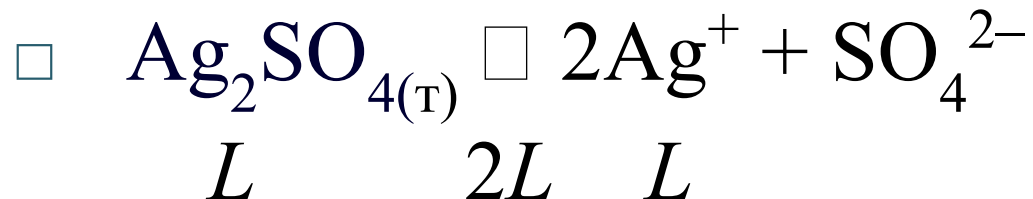
$$[M^{a+}] = x L; [A^{b-}] = y L$$

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

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

Задача

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



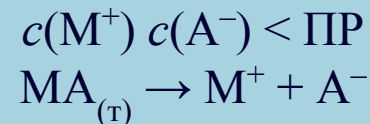
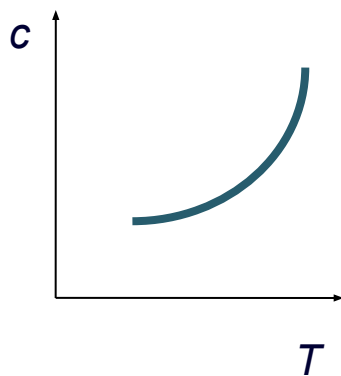
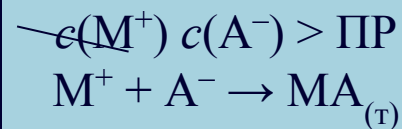
$$\square \quad PP = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2L)^2 L = 4L^3$$

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

Условия осаждения и растворения осадков



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



Для малорастворимого сильного электролита M_xA_y :

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

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

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 $c(A^{b-})$

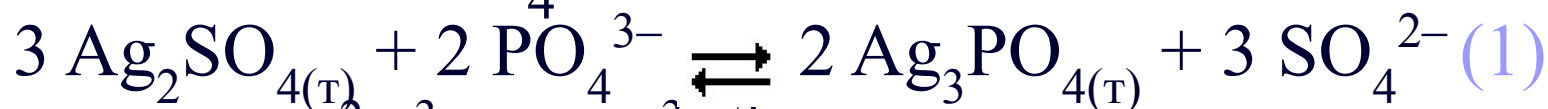
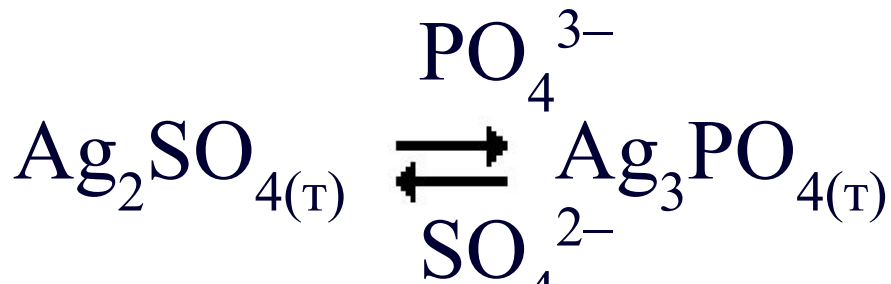


Сдвиг равновесия в сторону растворения
осадка

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



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

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

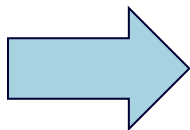


$$\text{ПР}_2 = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$



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

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



В каком минимальном объеме воды можно растворить 1 г гипса?

□ **Условие задачи**

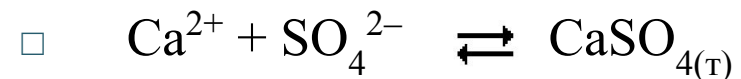
□ $V(\text{H}_2\text{O}) = ?$

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

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

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

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

После смешивания растворов:

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

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

Осадок выпадет

Протолитическая теория кислот и оснований

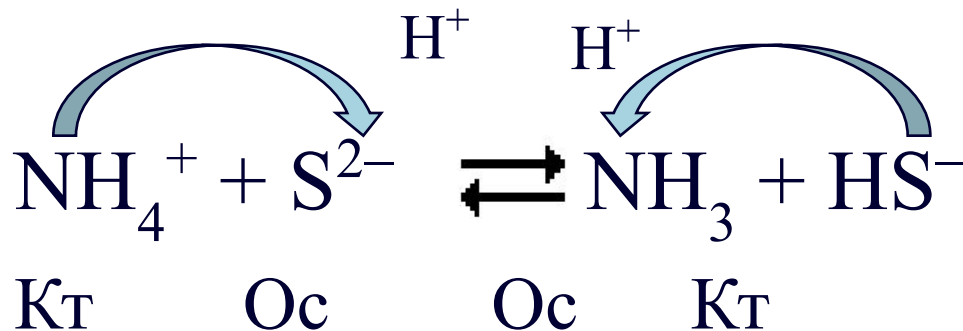
1923 г.

Йоханес Брёнстед

Томас Лаури

Протолитическая теория

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

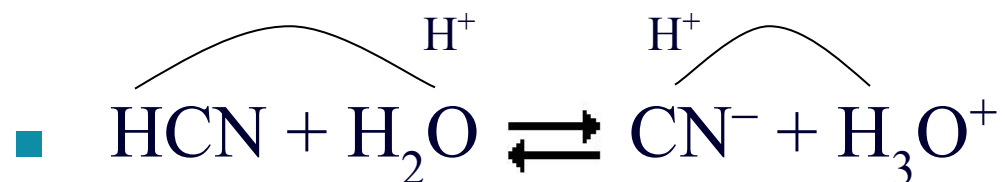


Пары "сопряженная кислота / сопряженное основание":

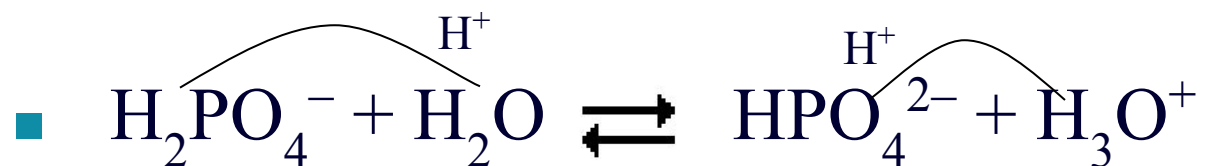


Кислоты

□ нейтральные:



□ анионные:

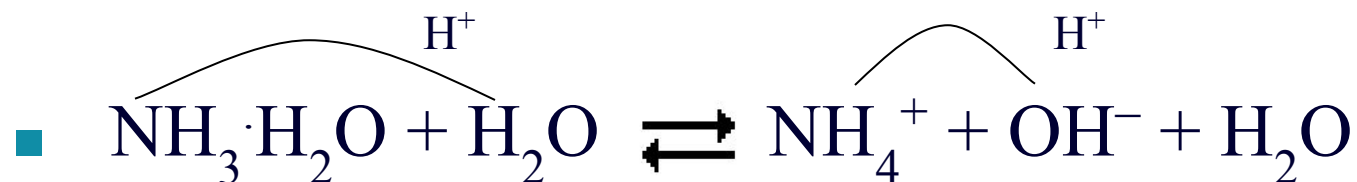


□ катионные:

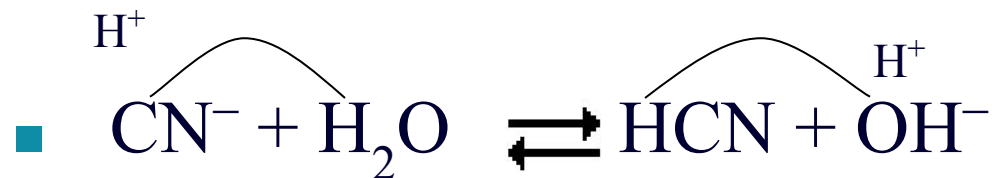


Основания

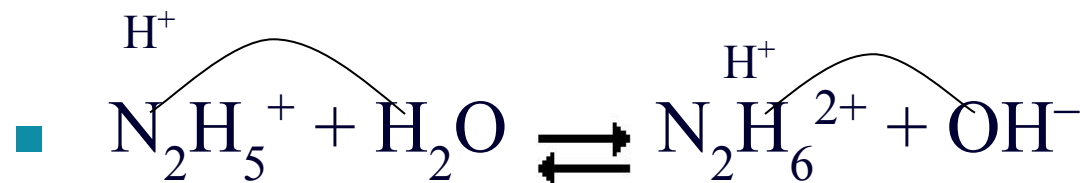
□ нейтральные:



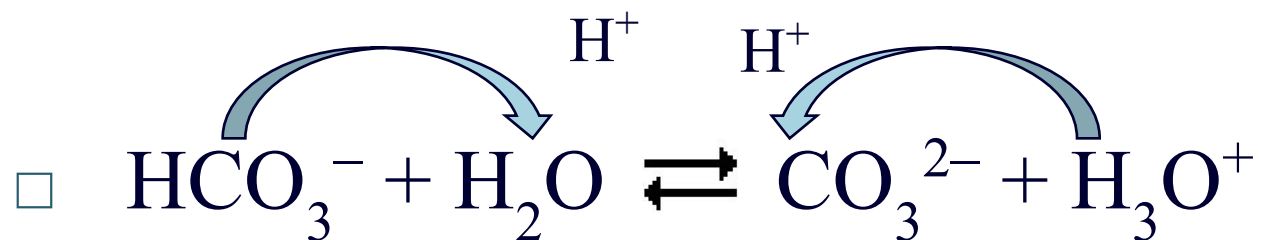
□ анионные:



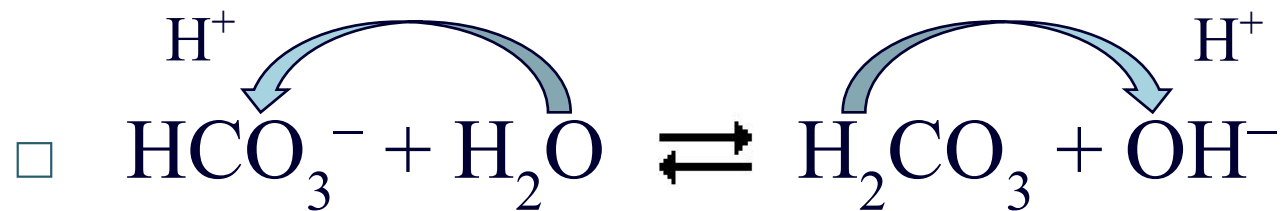
□ катионные:



Амфолиты



КТ

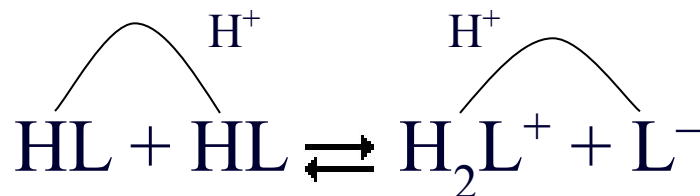


Ос

Растворители

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

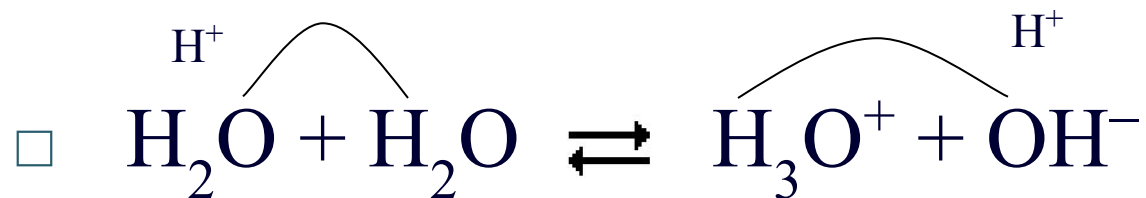
- Автопротолиз:



- Константа автопротолиза (ионное произведение):

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

Ионное произведение воды



При стандартной температуре 298 К (25 °С):

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

В чистой воде при 25 °С:

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

Водородный показатель (pH)

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

Гидроксидный показатель (pOH)

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

- $\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_{\text{B}} = 14$

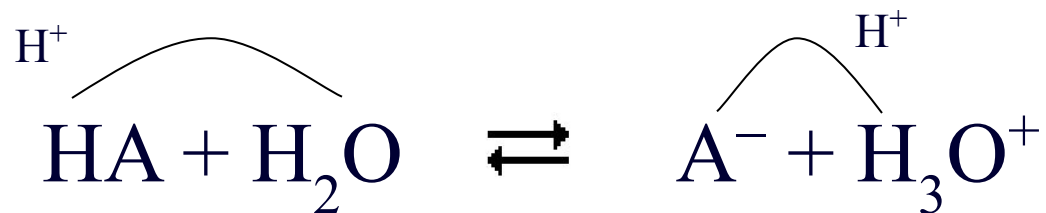
Водородный показатель (pH)

- 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 рН

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

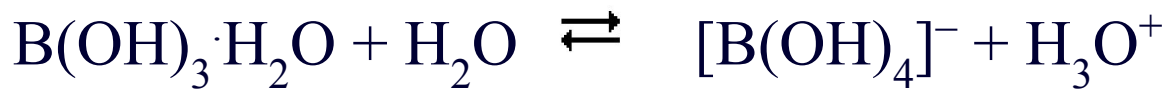
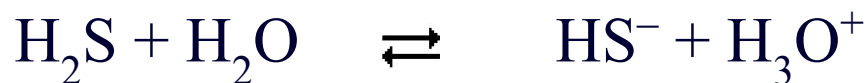
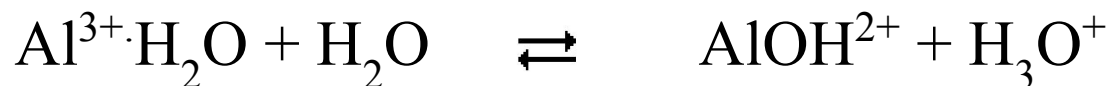
Константа кислотности



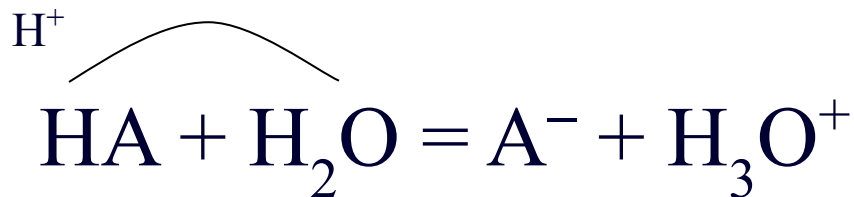
$$K_K (K_a) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Слабые кислоты

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



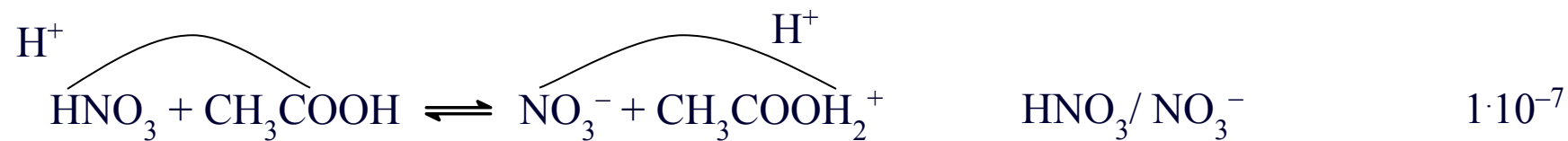
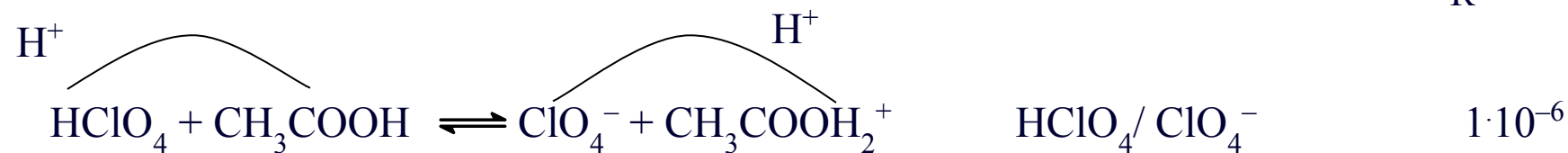
Сильные кислоты



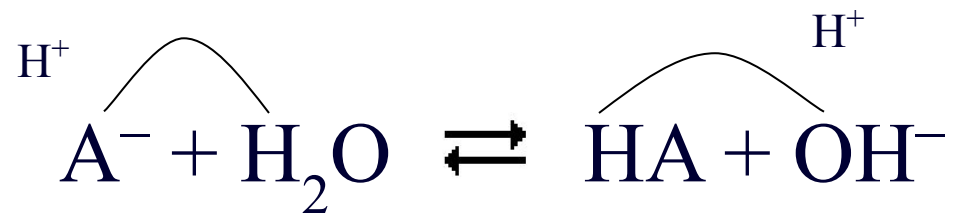
- Бескилородные кислоты: HCl, HBr, HI
- **Кислородсодержащие кислоты состава $\text{H}_x\text{ЭO}_y$, если $y - x \geq 2$ (правило Полинга)**
- Протолиз сильных кислот **необратим**
- Анионы сильных кислот являются **непротолитами** и не участвуют в реакциях протолиза

Сила кислот в неводных растворителях

Уравнение реакции протолиза Сопряженная пара K_K



Константа основности



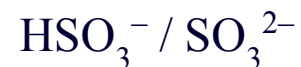
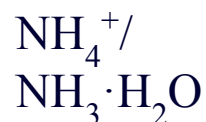
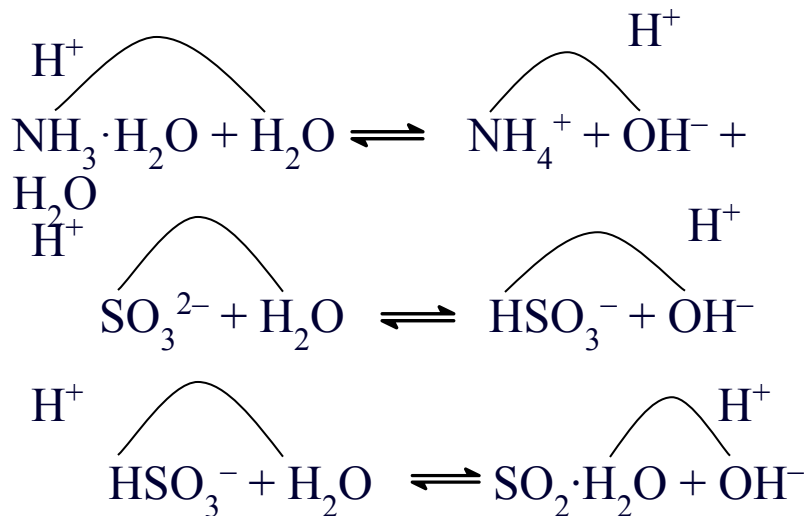
$$K_o(K_b) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

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 NH_2^-
 - метилат-ион CH_3O^- и другие алкоголят-ионы
 - гидроксид-ион OH^-
- Соединения, дающие эти ионы при диссоциации
 - MOH ,
 - 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 HA/A^-

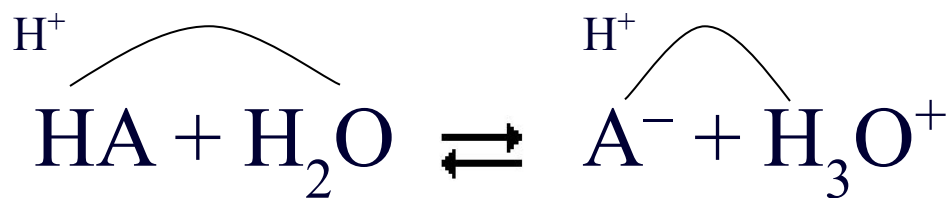
$$K_K \cdot K_O = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_B$$

$$K_O = K_B / K_K$$

Степень протоллиза (α)

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

Для реакции протоллиза слабой кислоты:



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

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

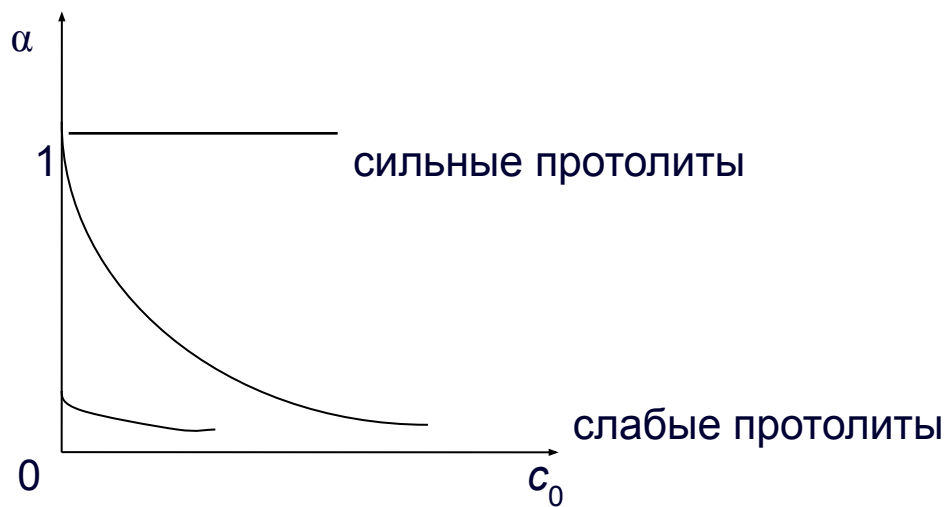
Закон разбавления Оствальда

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

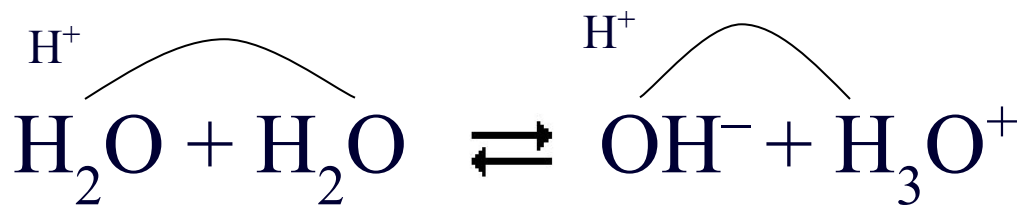
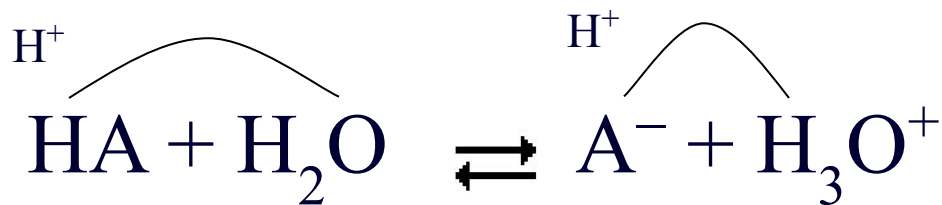
При $\alpha \ll 1$ ($\alpha < 0,05$):

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

Степень протоллиза



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:




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

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

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

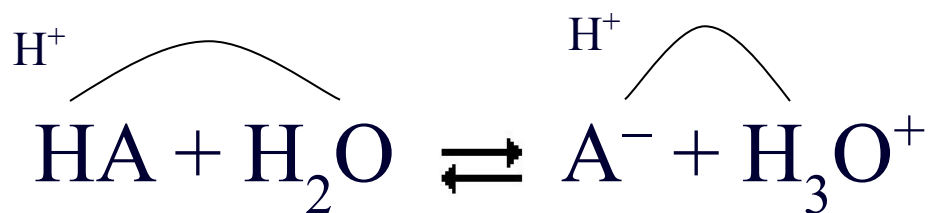
$$\text{при } K_K = 10^{-7} \quad \alpha \rightarrow 0,5$$

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

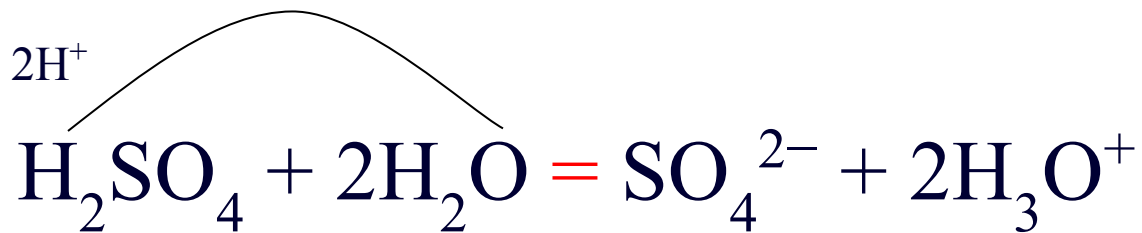
Протолиз слабой кислоты в присутствии сильной кислоты:



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

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

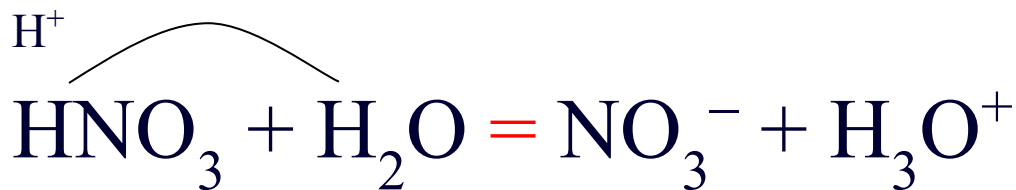
*Определите pH в 0,001 М
растворе серной кислоты.*



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

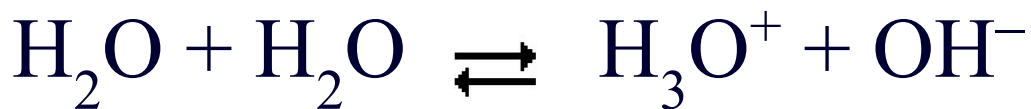
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(2c_0) = -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

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



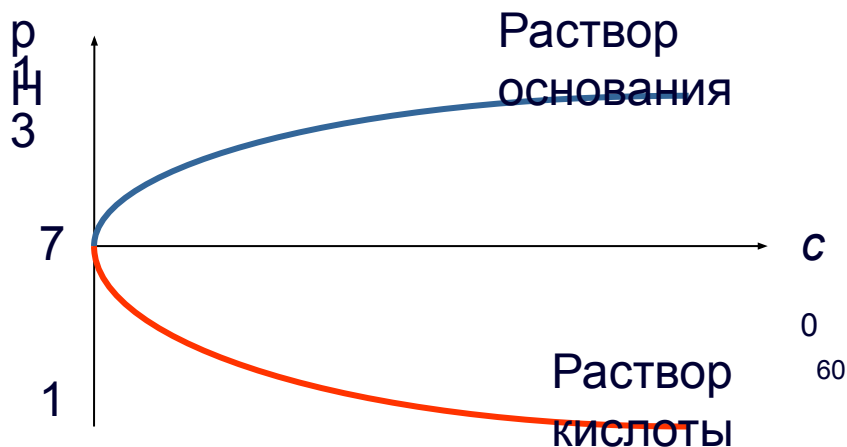
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 = 1 \cdot 10^{-11}$$

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

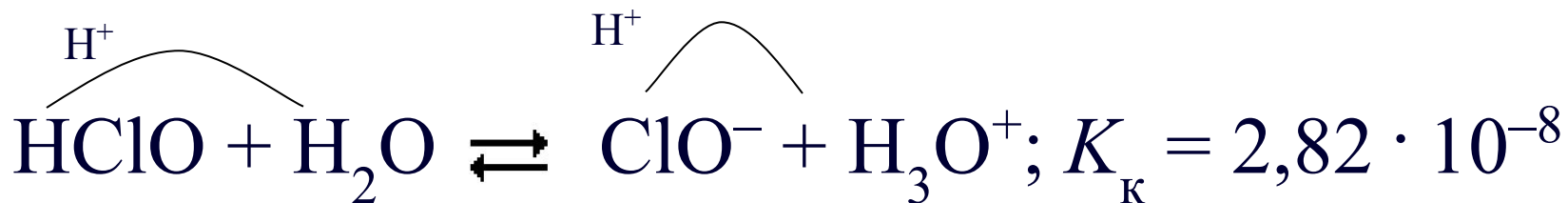


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$$

Ответ: pH 7



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

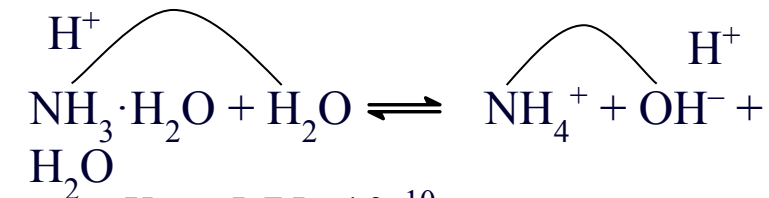


$$[\text{ClO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]; [\text{HClO}] = c_0$$

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

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

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



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

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

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

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

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

Обратимый гидролиз солей

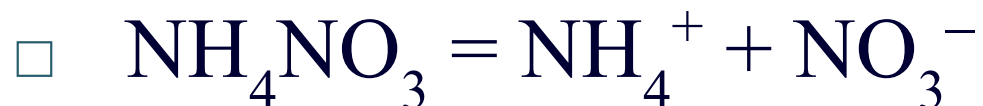
1. Диссоциация
2. Протолиз

Гидролиз солей

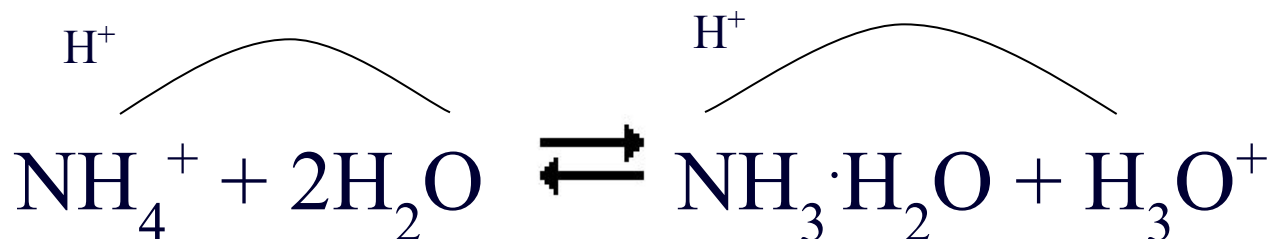


непротолиты

Нет гидролиза, нейтральная среда, pH 7

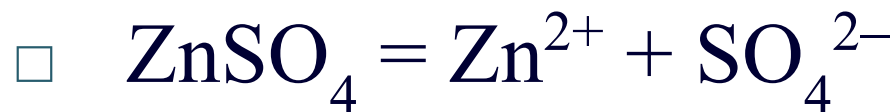


Кт непротолит

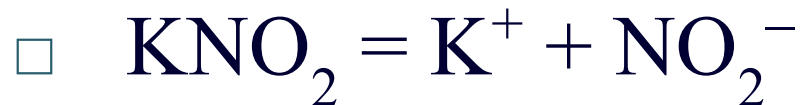


Гидролиз по катиону, кислотная среда, pH < 7

Гидролиз солей

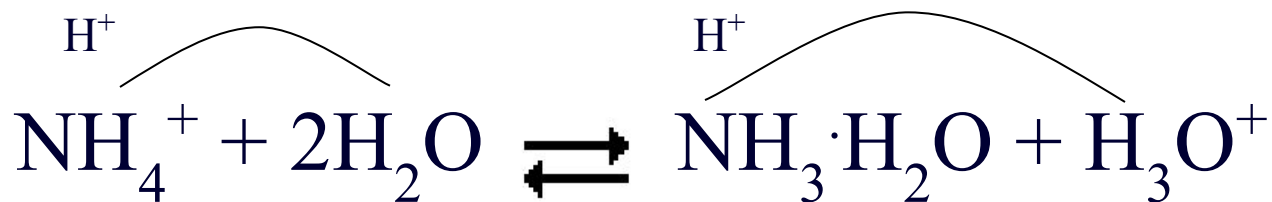
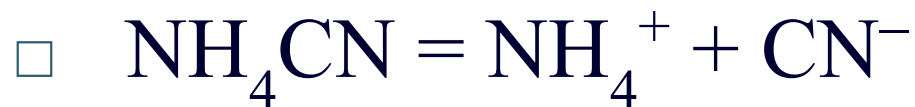


Гидролиз по катиону, кислотная среда, $\text{pH} < 7$



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

Гидролиз солей



$$K_{\text{к}} = 6 \cdot 10^{-10}$$



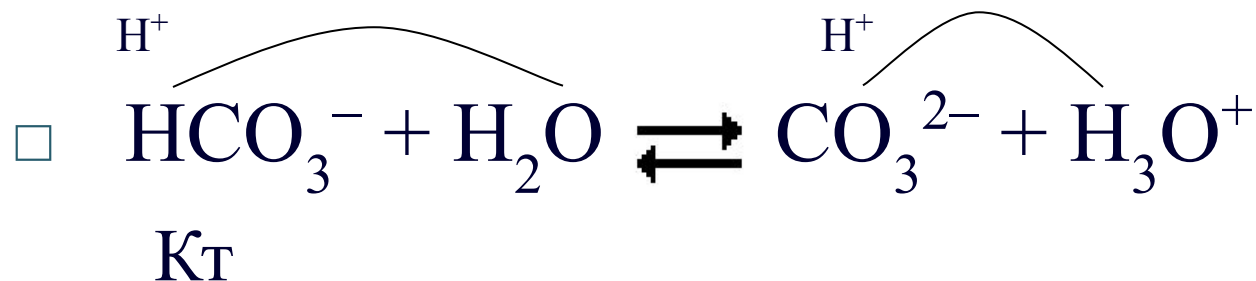
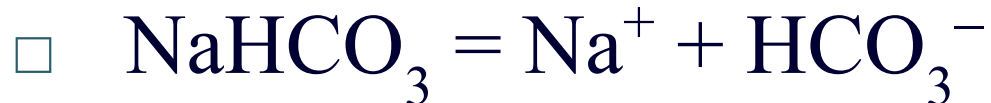
$$K_{\text{o}} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Гидролиз по катиону и аниону, рН ?

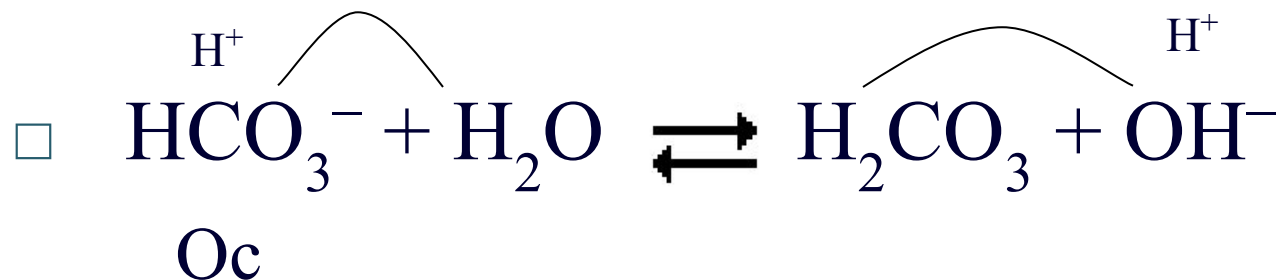
$$K_{\text{o}} > K_{\text{к}}$$

Слабощелочная среда, рН > 7

Гидролиз кислых солей



$$K_{\text{к}} = 6 \cdot 10^{-11}$$



$$K_{\text{о}} = 2 \cdot 10^{-8}$$

$K_{\text{о}} > K_{\text{к}}$; слабощелочная среда, $\text{pH} > 7$

Гидролиз солей

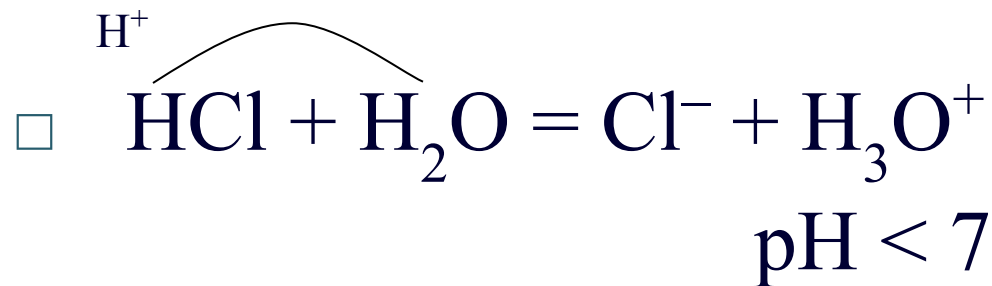
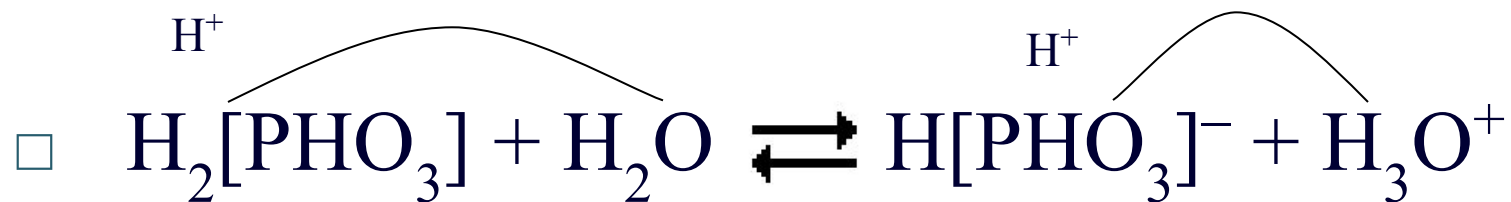
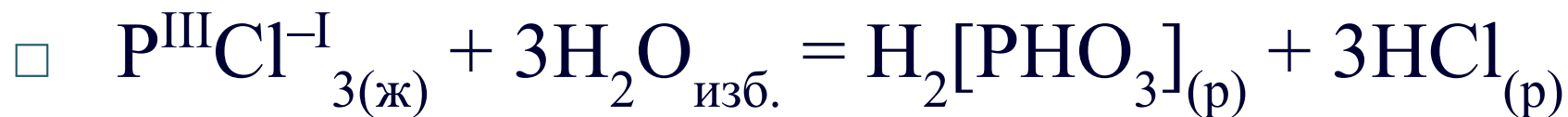
Усиление ($\alpha \uparrow$)

- Повышение температуры
- Понижение концентрации
- Связывание одноименных ионов

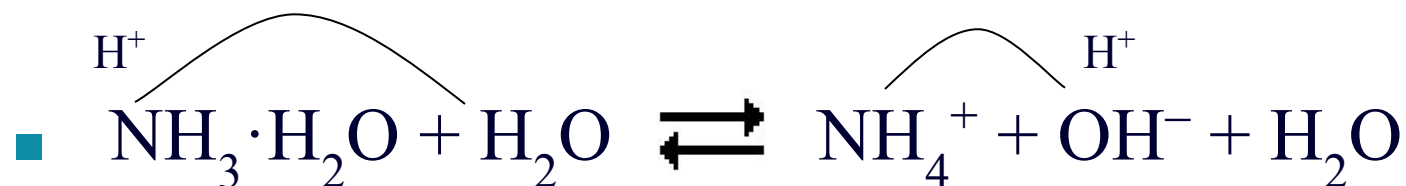
Ослабление ($\alpha \downarrow$)

- Понижение температуры
- Повышение концентрации
- Введение одноименных ионов

Необратимый гидролиз



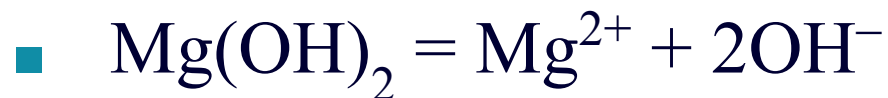
Необратимый гидролиз



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



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

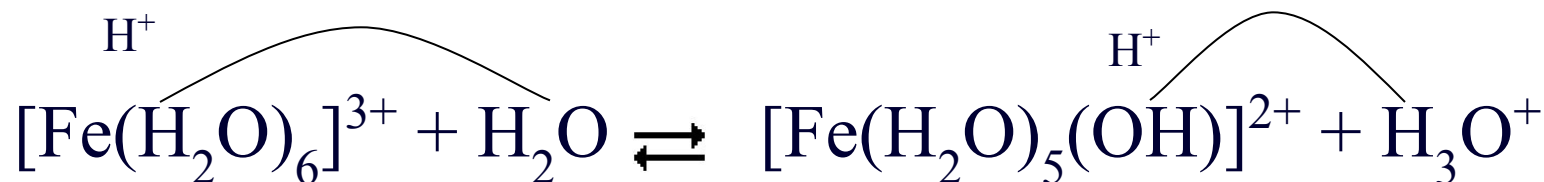
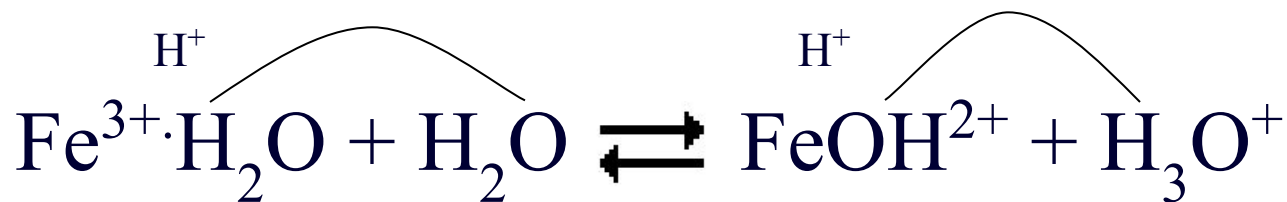
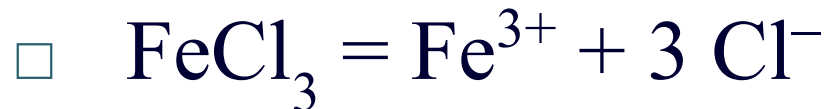


$$\text{pH} > 7$$

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 рН 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).

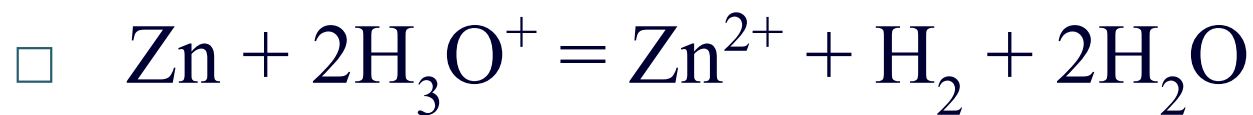
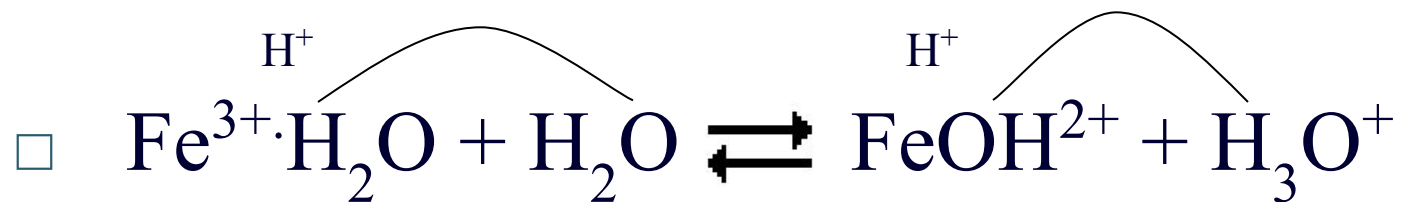
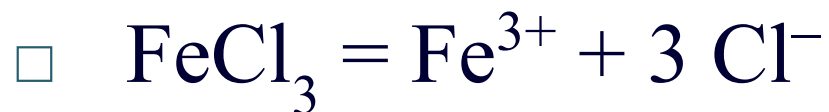
При $c_0 = 0,1$ моль /л и $K_{\text{к}} = 7 \cdot 10^{-3} = 0,007$:

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

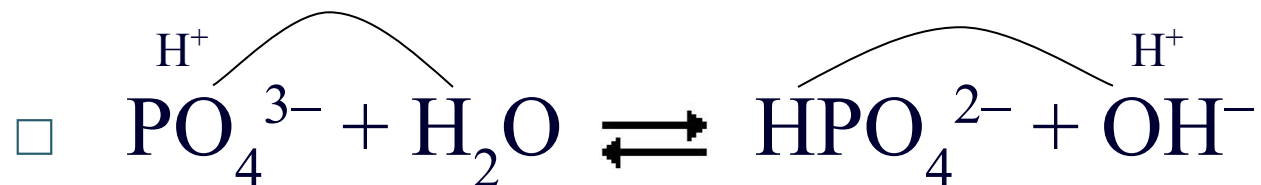
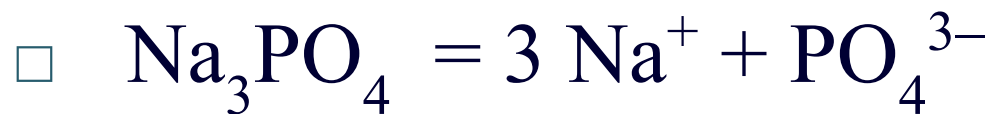
$$0,1\alpha^2 + 0,007\alpha - 0,007 = 0$$

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

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

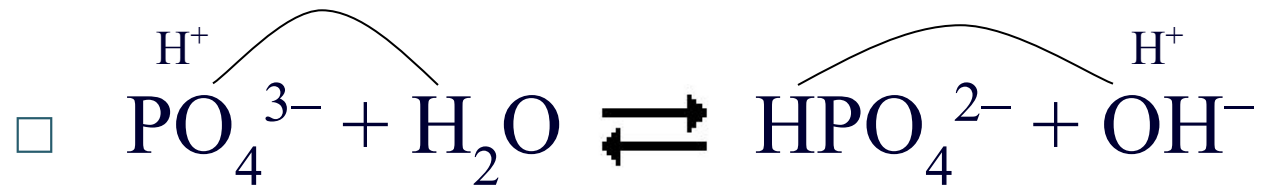
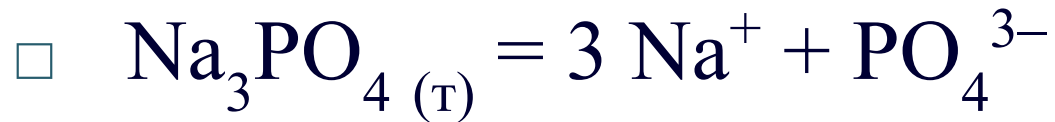


Определите pH в 0,1 М растворе ортофосфата натрия.

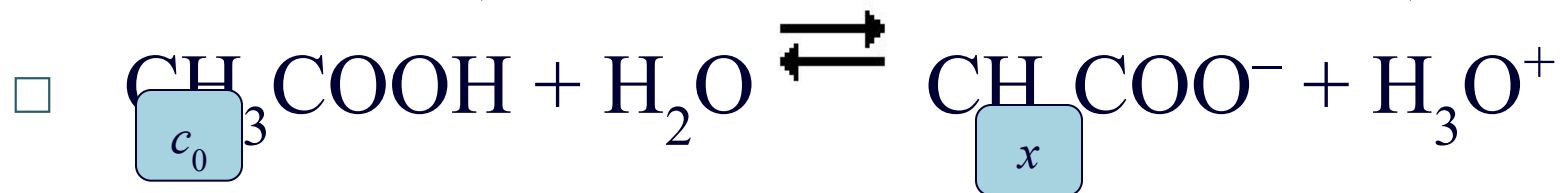
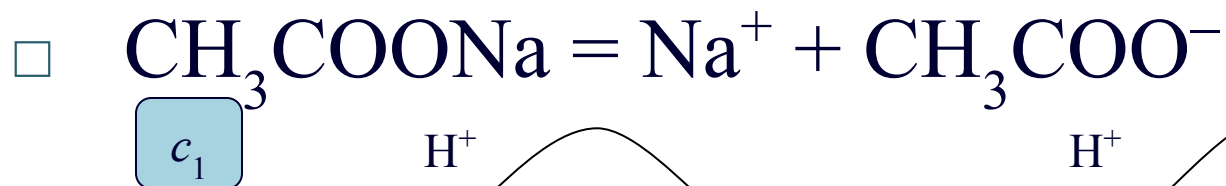


$$K_o = \frac{K_6}{K_K} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0}$$

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



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.

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

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

При разбавлении раствора pH не меняется!

Буферный раствор

Определите рН в водном растворе NaHA

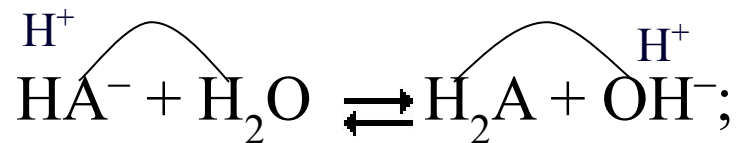
HA⁻ – амфолит

(HCO₃⁻, HS⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ и т.д.)

□ Диссоциация:

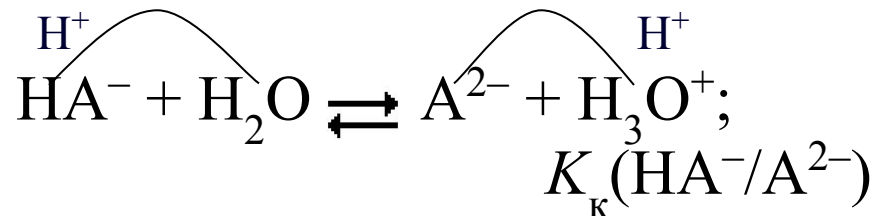


□ Протолиз иона-амфолита HA⁻ как основания:



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

□ Протолиз иона-амфолита HA⁻ 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



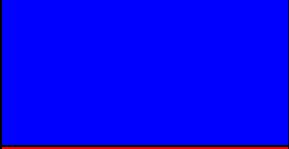

Буферный раствор

Определите pH в водном растворе NaHA

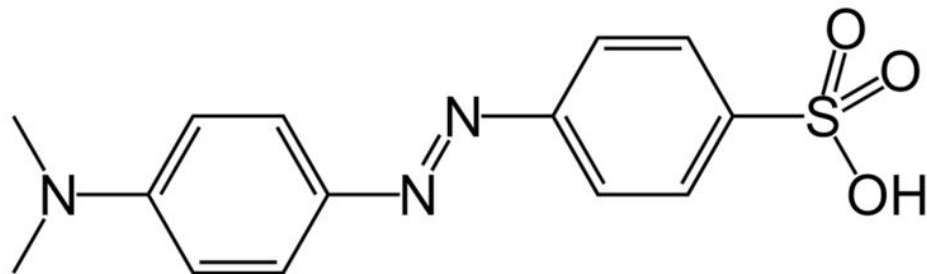
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) + \text{p}K_{\text{к}}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) \right)$$

•	HA^-	$\text{p}K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-)$	$\text{p}K_{\text{к}}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-})$	pH
•	HCO_3^-	6,37	10,33	8,35
•	HSO_3^-	1,78	7,20	4,49
•	HS^-	6,98	12,91	9,94
•	H_2PO_4^-	2,14	7,21	4,68
•	HPO_4^{2-}	7,21	12,34	9,78

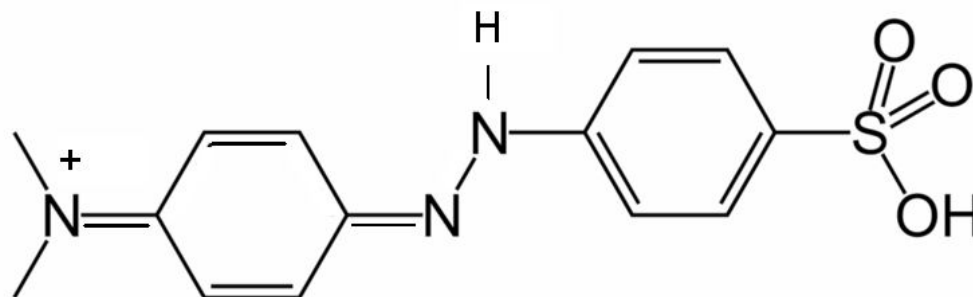
Кислотно-основные индикаторы

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

Метилловый оранж



Желтый



Красный