

# 1 Введение

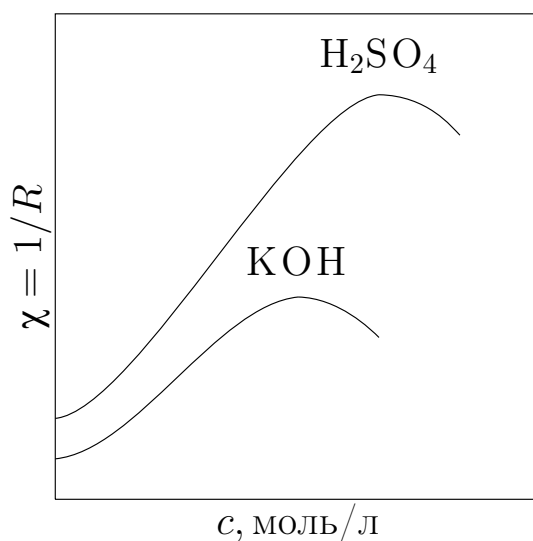
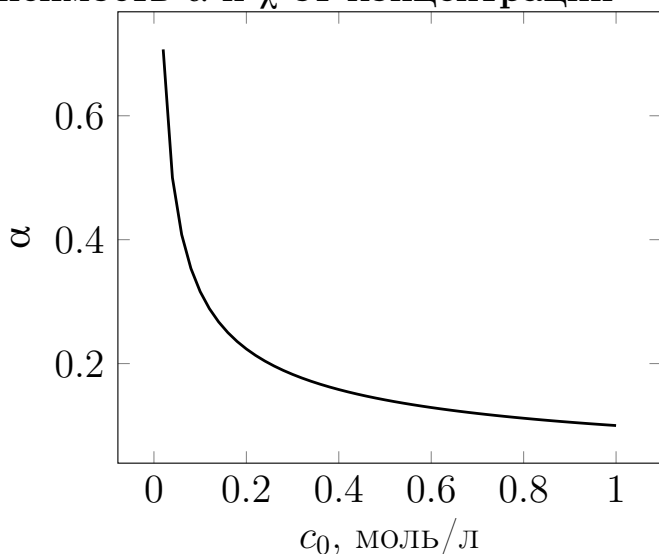
- Две стадии образования раствора вещества АВ в растворителе S:
  - $AB + S_n \rightleftharpoons ABS_n$  (растворение)
  - $ABS_n \rightleftharpoons AS_m^{p+} + BS_l^{p-}, m + l = n$  (диссоциация)
- *Электролитическая диссоциация* – распад на ионы
  - число частиц в растворе увеличивается
  - появляются заряженные частицы – взаимодействия более сложные, чем в идеальном растворе
- Полезные общие правила
  - подобное растворяется в подобном
  - в присутствии примесей растворимость веществ уменьшается (высаливание)

## 2 Общие характеристики

### Степень диссоциации

- Степень диссоциации (ионизации):  $\alpha = \frac{n_i}{n_0} = \frac{c_i}{c_0}$ ,  
 $c_i$  – концентрация диссоциированных частиц,  $c_0$  – исходная концентрация
- По значению  $\alpha$  классифицируют электролиты
  - $\alpha < 3\%$  – слабый электролит
  - $3 < \alpha < 30\%$  – электролит средней силы
  - $\alpha > 30\%$  – сильный электролит
- Проблема:  $\alpha$  зависит от концентрации
  - чем больше в растворе ионов, тем сильнее они взаимодействуют
  - с повышением концентрации  $\alpha$  уменьшается

## Зависимость $\alpha$ и $\chi$ от концентрации



$\alpha$  с повышением концентрации монотонно уменьшается

Проводимость  $\chi$  сначала растёт, а затем уменьшается.

Причина в обоих случаях одна – «слипание» ионов, но вид зависимости разный:

- $\alpha$  – относительная величина,
- $\chi$  – абсолютная.

## Константа диссоциации

- Константа диссоциации не зависит от концентрации  
 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ ,  $K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$
- Константа диссоциации – дробь. Ее числитель – произведение концентраций продуктов, а знаменатель – произведение концентраций исходных веществ.
- Пример:  
 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ,  $K_{\text{д1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.5 \cdot 10^{-7}$   
 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $K_{\text{д2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.8 \cdot 10^{-11}$
- Если  $K_{\text{д}} > 10^{-2}$  электролит считается сильным
- Для  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  
 $K_{\text{д1}} = 7.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{\text{д2}} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{\text{д3}} = 5.0 \cdot 10^{-13}$ .  
 Вывод: кислота средней силы только по первой ступени!

### 3 Самоионизация растворителя

- Распад на ионы наблюдается и для растворителя  

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-, \quad K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

- $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5$  моль/л – константа

- $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  – ионное произведение воды

- $K_{\text{w}} = 10^{-14}$  при 20°C

- увеличивается с температурой

- $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{w}}} = 10^{-7}$  моль/л

- $pH = -\lg c(\text{H}^+)$  – водородный показатель

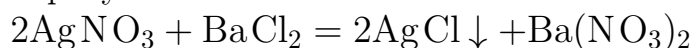
Среда / Индикатор	Лакмус	Метилоранж	Фенолфталеин
$pH < 7$ Кислая среда	Красный	Розовый	Бесцветный
$pH = 7$ Нейтральная среда	Фиолетовый	Оранжевый	Бесцветный
$pH > 7$ Щелочная среда	Синий	Желтый	Малиновый

- $\underbrace{\dots 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6}_{\text{кислый р-р}} \quad \underbrace{7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12 \ 13 \ 14 \ \dots}_{\text{щелочной р-р}}$

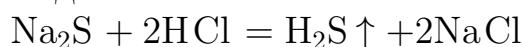
### 4 Протекание реакций в растворах

- Реакции обмена протекают когда

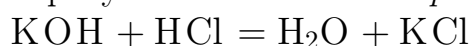
- образуется *осадок*



- выделяется *газ*

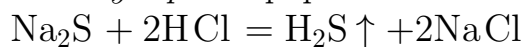


- образуется *слабый электролит*

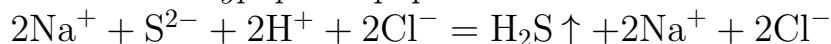


- Три формы записи уравнения реакции

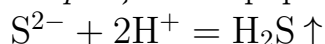
- *молекулярная* форма



- *ионно-молекулярная* форма



- *сокращенная* форма



## 5 Гидролиз

### Представление о гидролизе

- *Гидролиз* – обмен между ионом электролита и  $\text{H}_2\text{O}$
- Причина: образование более слабого, чем  $\text{H}_2\text{O}$ , электролита
  - $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
  - $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$
- Гидролиз протекает по иону, которому соответствует слабый электролит

$\text{Na}_2\text{S} \rightarrow$	$2\text{Na}^+$	+	$\text{S}^{2-}$
Электролит	$\text{NaOH}$		$\text{H}_2\text{S}$
	сильный		слабый
Уравнение	$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{NaOH} +$	$\text{H}^+$
	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{HS}^- +$	$\text{OH}^-$
- Изменение  $pH$  среды
  - гидролиз по катиону –  $pH < 7$
  - гидролиз по аниону –  $pH > 7$

## 6 Примеры заданий

### 6.1 Задача 1

Запишите возможные уравнения реакций между веществами  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $\text{CoCl}_2$  в растворе.

- $\text{Ba}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \dots$ 
  - $\text{Ba}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{BaS} + 2\text{NH}_4\text{OH}$
  - $\text{BaS}$  – растворимое вещество, сильный электролит
  - $\text{NH}_4\text{OH}$  – растворимое, но слабый электролит ( $K_d = 1,7 \cdot 10^{-5}$ )
  - $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$  – сокращённое ионное уравнение
  - $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ba}^{2+} + \text{S}^{2-} + \text{NH}_4\text{OH}$
- $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CoCl}_2 = \dots$ 
  - $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CoCl}_2 = \text{BaCl}_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$
  - $\text{BaCl}_2$  – растворимое вещество, сильный электролит
  - $\text{Co}(\text{OH})_2$  – нерастворимое вещество

- $\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$  – сокращённое ионное уравнение
- $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$
- $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CoCl}_2 = \dots$ 
  - $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CoCl}_2 = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CoS}$
  - $\text{NH}_4\text{Cl}$  – растворимое вещество, сильный электролит
  - $\text{CoS}$  – нерастворимое вещество
  - $\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CoS} \downarrow$  – сокращённое ионное уравнение
  - $2\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-} + \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^- = 2\text{NH}_4^+ + 2\text{Cl}^- + \text{CoS} \downarrow$

## 6.2 Задача 2

Вычислите  $pH$  растворов, полученных смешением равных объемов растворов щелочи, имеющих  $pH$  12 и 13.

- Решение задачи опирается на определения  $pH$  и молярной концентрации:

$$- pH = -\lg c(\text{H}^+), \quad c(\text{H}^+) = \frac{n(\text{H}^+)}{V_{\text{р-ра}}}, \quad (n = c \cdot V).$$

- $c(\text{H}^+)$  в конечном растворе можно выразить через исходные данные:

$$- c(\text{H}^+) = \frac{10^{-12} \cdot V + 10^{-13} \cdot V}{2V} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{2} = 5,5 \cdot 10^{-13}.$$

- Ответ:  $pH = -\lg 5,5 \cdot 10^{-13} = 12,26$ .

## 6.3 Задача 3

Вычислите  $pH$  0,171%-ного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , считая диссоциацию полной, а плотность раствора равной плотности воды.

- Воспользуемся определениями  $pH$  и молярной концентрации:

$$- pH = -\lg c(\text{H}^+), \quad pOH = -\lg c(\text{OH}^-), \quad pH + pOH = 14.$$

$$- c(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{OH}^-)}{V_{\text{р-ра}}}.$$

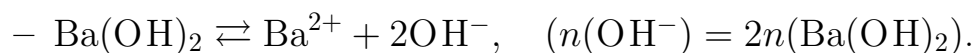
- Исходя из определенного объема раствора и его плотности, можно найти массу и количество растворенного вещества:

$$- \text{Пусть } V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л, тогда } m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho = 1000 \cdot 1 = 1000 \text{ г.}$$

$$- m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1000 \cdot 0,00171 = 1,71 \text{ г.}$$

$$- n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = \frac{1,71}{171} = 0,01 \text{ моль.}$$

- Опираясь на уравнение диссоциации, можно вычислить концентрацию  $\text{OH}^-$  и далее  $pH$ :



$$- c(\text{OH}^-) = \frac{0,02}{1} = 0,02 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

$$- pOH = -\lg(0,02) = 1,70; \quad pH = 14 - 1,70 = 12,3.$$

- Ответ:  $pH = 12,3$ .

## 6.4 Задача 4

Вычислите  $pH$  раствора, полученного смешением 54,3 мл 98%-ной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) с водой до объема 5 л.

- $pH$  находится через концентрацию  $\text{H}^+$ , которая вычисляется через объем раствора и количество  $\text{H}^+$ :

$$- pH = -\lg c(\text{H}^+), \quad c(\text{H}^+) = \frac{n(\text{H}^+)}{V(\text{р-ра})}.$$

- Объем раствора известен из условия, а количество  $\text{H}^+$  остается равным его количеству в исходном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

– Очевидно, что  $n(\text{H}^+) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , т.к.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильная двухосновная кислота:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

$$- n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{m(\text{р-ра})\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{V(\text{р-ра}) \cdot \rho \cdot \omega}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

$$- n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{54,3 \cdot 1,84 \cdot 0,98}{98} = 1 \text{ моль}, \quad n(\text{H}^+) = 2 \text{ моль.}$$

- Далее находим  $c(\text{H}^+)$  и делаем подстановку в формулу

$$- c(\text{H}^+) = \frac{2}{5} = 0,4 \text{ моль/л.}$$

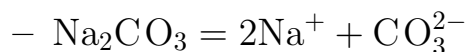
$$- pH = -\lg(0,4) = 0,4.$$

- Ответ:  $pH = 0,4$ .

## 6.5 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Закончите уравнение реакции гидролиза:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \dots$

- Уравнение диссоциации соли:



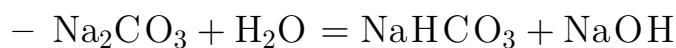
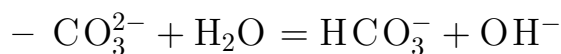
- Подвергается ли гидролизу катион:

–  $\text{NaOH}$  – сильное основание, гидролиз не протекает

- Подвергается ли гидролизу анион:

–  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – кислота слабая по обеим ступеням, гидролиз протекает  
 $K_{\text{д1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{\text{д2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$

- Уравнение гидролиза в ионной и молекулярной форме:

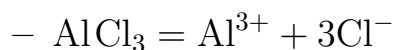


– среда щелочная,  $\text{pH} > 7$

## 6.6 $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Закончите уравнение реакции гидролиза:  $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \dots$

- Уравнение диссоциации соли:



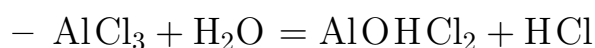
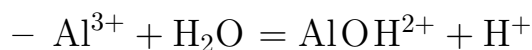
- Подвергается ли гидролизу катион:

–  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – слабое основание, гидролиз протекает  
 $K_{\text{д3}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,38 \cdot 10^{-9}$

- Подвергается ли гидролизу анион:

–  $\text{HCl}$  – кислота сильная, гидролиз не протекает

- Уравнение гидролиза в ионной и молекулярной форме:

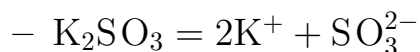


– среда кислая,  $\text{pH} < 7$

## 6.7 $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Закончите уравнение реакции гидролиза:  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \dots$

- Уравнение диссоциации соли:



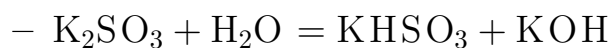
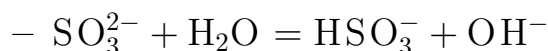
- Подвергается ли гидролизу катион:

–  $\text{KOH}$  – сильное основание, гидролиз не протекает

- Подвергается ли гидролизу анион:

–  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – кислота слабая по обеим ступеням, гидролиз протекает  
 $K_{\text{д1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,4 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{\text{д2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6,2 \cdot 10^{-8}$

- Уравнение гидролиза в ионной и молекулярной форме:

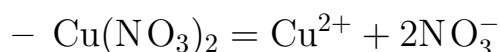


– среда щелочная,  $\text{pH} > 7$

## 6.8 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} =$

Закончите уравнение реакции гидролиза:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = \dots$

- Уравнение диссоциации соли:



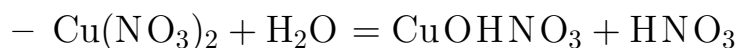
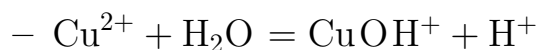
- Подвергается ли гидролизу катион:

–  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – слабое основание, гидролиз протекает  
 $K_{\text{д2}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7}$

- Подвергается ли гидролизу анион:

–  $\text{HNO}_3$  – кислота сильная, гидролиз не протекает

- Уравнение гидролиза в ионной и молекулярной форме:



– среда кислая,  $\text{pH} < 7$