



естественных наук

А. П. Чупахин

Ионные равновесия в водных растворах

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

А. П. ЧУПАХИН

Ионные равновесия в водных растворах
Учебное пособие

Новосибирск
2015

УДК 544.35
ББК Г245я73
Ч 920

Чупахин, А. П.

Ч 920 Ионные равновесия в водных растворах : учеб. пособие / А. П. Чупахин ; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – 274 с.

ISBN 978-5-4437-0465-4

В пособие входит изложение строения и термодинамики растворов и их электролитической диссоциации, кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, процессы растворения и осаждения, обменные реакции в водных растворах. Изложение направлено на наполнение формального аппарата физической химии конкретным химическим содержанием, на взаимосвязь строения и свойств неорганических соединений. Пособие включает примеры решения задач и вопросы для самопроверки.

Пособие предназначено в первую очередь для студентов химических специальностей и может быть полезно аспирантам и преподавателям различных естественнонаучных дисциплин, в которых используются понятия и представления ионных равновесий в водных растворах.

Учебное пособие разработано в рамках *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009 – 2018 годы.

УДК 544.35
ББК Г245я73

© Новосибирский государственный университет, 2015

© А. П. Чупахин, 2015

ISBN 978-5-4437-0465-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных сокращений и обозначений.....	9
Предисловие.....	13
Введение.....	13
Глава 1. Электролитическая диссоциация	14
1.1. Растворы: строение, термодинамика.....	14
1.1.1. Гомогенные и гетерогенные системы. Фазы.....	14
1.1.2. Агрегатное состояние растворов.....	19
1.1.3. Строение растворов. Сольватация.....	21
1.1.4. Основы термодинамики растворов.....	25
1.1.5. Объём и плотность растворов.....	30
1.1.6. Истинные и коллоидные растворы.....	32
1.1.7. Растворы разбавленные и концентрированные, насы- щенные и ненасыщенные, растворимость.....	38
1.1.8. Реальные растворы.....	42
1.2. Концентрация, способы её выражения.....	43
1.3. Электролитическая диссоциация в растворах.....	48
1.3.1. Неэлектролиты.....	49
1.3.2. Слабые электролиты.....	51
1.3.3. Сильные электролиты.....	54
1.4. Коллигативные свойства растворов.....	55
1.4.1. Давление пара над идеальным раствором (закон Рауля).....	56
1.4.2. Давление пара над раствором газа (закон Генри).....	57
1.4.3. Температура кипения раствора (эбулиоскопия).....	59
1.4.4. Температура замерзания раствора (криоскопия).....	61
1.4.5. Осмотическое давление.....	62
Вопросы для самопроверки.....	65
1.5. Заключение.....	69

Глава 2. Кисотно-основные равновесия	71
2.1. Растворы кислот, оснований, солей.....	71
2.1.1. Кислоты, основания (по Брёнстеду и Аррениусу).....	71
2.1.2. Соли.....	76
2.1.3. Классификации кислот, оснований и солей.....	77
2.1.3.1. Классификация кислот и оснований по составу....	77
2.1.3.2. Классификация по силе кислотности/основности.	79
2.1.3.3. Основность кислот и кислотность оснований.....	80
2.1.3.4. Классификация солей.....	83
2.2. Равновесия в водных растворах кислот, оснований и солей	85
2.2.1 Самодиссоциация (автопротолиз) воды.....	85
2.2.1.1. Ионное произведение K_w	85
2.2.1.2. Водородный показатель pH	88
2.2.1.3. Измерение pH растворов.....	90
2.2.2. Расчёт концентраций и pH растворов кислот и осно- ваний.....	92
2.2.2.1. Сильные кислоты и основания.....	92
2.2.2.2. Слабые одноосновные кислоты и однокислотные основания.....	94
2.2.3. Гидролиз солей.....	98
2.2.3.1. Равновесия в водных растворах хорошо раство- римых солей.....	98
2.2.3.2. Соли сильных оснований и сильных кислот.....	99
2.2.3.3. Соли сильных оснований и слабых кислот (гид- ролиз по аниону).....	100
2.2.3.4. Соли слабых оснований и сильных кислот (гид- ролиз по катиону).....	103
2.3. Сложные кислотно-основные равновесия.....	106
2.3.1. Многоосновные кислоты.....	106
2.3.2. Соли слабых оснований и слабых кислот (гидролиз по катиону и аниону).....	110
2.3.3. Вклад воды в равновесные концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$	112
2.3.4. Взаимное влияние кислот и оснований друг на друга..	114
2.3.5. Буферные растворы.....	117

2.4. Влияние различных факторов на кислотно-основные свойства	123
2.4.1. Термодинамика и кинетика кислотно-основных процессов	123
2.4.2. Строение веществ и кислотно-основные свойства.....	126
2.4.2.1. Энергетика и кислотно-основные свойства.....	126
2.4.2.2. Изменение кислотно-основных свойств в зависимости от положения в ПС элементов.....	129
2.4.2.3. Кислоты – растворы газообразных CO_2 и SO_2	133
2.4.2.4. Твёрдые немолекулярные кислоты.....	134
2.4.2.5. Труднорастворимые гидроксиды.....	136
2.4.3. Амфотерность.....	136
2.4.4. Учёт кислотно-основных свойств при записи уравнений реакций.....	138
Вопросы для самопроверки.....	138
2.5. Заключение.....	146
Глава 3. Ионные равновесия	148
3.1. Химические реакции в растворах.....	148
3.1.1. Уравнение химической реакции.....	148
3.1.2. Классификация химических реакций.....	150
3.1.3. Обменные реакции в водных растворах.....	153
3.2. Равновесия растворения – осаждения.....	155
3.2.1. Растворимость и произведение растворимости.....	155
3.2.2. Классификация электролитов по растворимости.....	161
3.3. Расчёты с использованием произведения растворимости.....	162
3.3.1. Расчёты растворимости из произведения растворимости K_L и K_L из растворимости.....	162
3.3.2. Критерии осаждения / растворения.....	164
3.3.3. Факторы, влияющие на растворимость.....	166
3.3.3.1. Избыток и недостаток труднорастворимого электролита и растворимость.....	166
3.3.3.2. Влияние одноимённого иона на растворимость.....	168
3.3.3.3. Влияние pH	170
3.3.3.4. Влияние гидролиза.....	172
3.3.3.5. Влияние температуры.....	174
3.3.3.6. Кинетические факторы.....	176

3.4. Обменные реакции с участием комплексных соединений.....	177
3.4.1. Комплексные соединения и их электролитическая диссоциация.....	177
3.4.2. Константы устойчивости и нестойкости комплексов.....	179
3.4.3. Принципы расчётов равновесий с участием комплексов...	181
3.5. Оценка констант равновесия обменных реакций.....	182
3.5.1. Реакции нейтрализации.....	182
3.5.2. Процессы осаждения – растворения.....	185
3.5.3. Произвольные обменные реакции.....	189
3.5.3.1. Обмен лигандами.....	189
3.5.3.2. Конкуренция между осаждением гидроксида и комплексообразованием.....	189
3.5.3.3. Конкуренция между осаждением и растворением амфотерного гидроксида.....	191
3.5.3.4. Осаждение сульфидов растворимыми сульфидами и сероводородом и растворение их в кислотах.....	191
3.5.4. Практически обратимые и необратимые реакции.....	192
Вопросы для самопроверки.....	195
3.6. Заключение.....	200
Глава 4. Окислительно-восстановительные равновесия	202
4.1. Основные понятия.....	202
4.1.1. Окисление и восстановление.....	202
4.1.2. Полуреакции окисления и восстановления.....	203
4.1.3. Степень окисления.....	203
4.1.3.1. Степень окисления и заряд атома.....	203
4.1.3.2. Правила определения степени окисления.....	204
4.1.3.3. Высшая, низшая, промежуточная степени окисления.	205
4.1.4. Классификация ОВР.....	206
4.2. Уравнивание ОВР.....	207
4.2.1. Электронный баланс.....	209
4.2.2. Материальный баланс и электронейтральность.....	209
4.2.3. Общий алгоритм уравнивания ОВР.....	211
4.2.4. Уравнивание через полуреакции.....	214
4.3. Гальванический элемент, электродный потенциал.....	217

4.3.1. Катод, анод, электродные процессы.....	217
4.3.2. Разность электродных потенциалов и энергия Гиббса.....	220
4.3.3. Разность электродных потенциалов и ОВР.....	220
4.3.4. Представление стандартных электродных потенциалов в виде таблиц.....	222
4.3.5. Уравнение Нёрнста.....	222
4.3.6. Концентрационный гальванический элемент.....	225
4.3.7. Электролиз.....	226
4.3.8. Химические источники тока.....	227
4.3.8.1. Аккумуляторы.....	229
4.3.8.2. Топливные элементы.....	230
4.4. Применение электродных потенциалов для оценки направ- ления ОВР.....	232
4.4.1. Направление протекания ОВР для стандартных состояний	232
4.4.2. Направление протекания ОВР для произвольных кон- центраций.....	233
4.4.3. Использование диаграмм Латимера для определения направление протекания ОВР.....	234
4.4.4. Вычисление E° через линейную комбинацию извест- ных E°	236
4.4.5. Диаграммы Фроста (вольт-эквивалент – степень окис- ления).....	236
4.5. Распространённые окислители и восстановители.....	239
4.5.1. Сравнение силы окислителей и восстановителей.....	239
4.5.2. Распространённые окислители.....	240
4.5.3. Распространённые восстановители.....	242
4.5.4. Электрохимический ряд напряжений металлов.....	243
4.6. Влияние различных факторов на протекание ОВР.....	245
4.6.1. Возможность протекания параллельных ОВР.....	245
4.6.2. Влияние концентрации.....	246
4.6.2.1. Зависимость $\Delta_r E$ от концентрации.....	246
4.6.2.2. Влияние концентрации на состав продуктов ОВР.....	247
4.6.3. Влияние избытка – недостатка реагентов.....	248
4.6.4. Влияние температуры.....	249
4.6.5. Влияние кислотности среды.....	250
4.6.5.1. Зависимость $\Delta_r E$ от pH	251
4.6.5.2. Синтез сильных окислителей в щелочной среде.....	253

4.6.5.3. Влияние pH на состав продуктов ОВР.....	253
4.6.5.4. Диаграммы Пурбэ (электродный потенциал – pH)....	254
4.6.6. Особенности протекания ОВР с участием труднорастворимых соединений.....	258
4.6.6.1. Изменение E для труднорастворимых соединений...	258
4.6.6.2. Смещение ОВ равновесий вследствие образования труднорастворимых соединений.....	260
4.6.6.3. Стабилизация неустойчивых степеней окисления в труднорастворимых соединениях.....	261
4.6.7. Особенности ОВР с участием комплексных соединений	261
4.6.7.1. Изменение E для комплексных соединений.....	262
4.6.7.2. Смещение ОВ равновесий вследствие образования комплексных соединений.....	262
4.6.7.3. Стабилизация неустойчивых степеней окисления в комплексных соединениях.....	263
4.6.7.4. ОВР с сохранением внутренней сферы.....	264
4.6.8. Влияние кинетических факторов.....	264
4.7. Определение продуктов ОВР.....	266
Вопросы для самопроверки.....	268
4.8. Заключение.....	273
Список литературы.....	274
Благодарности.....	280

Список основных обозначений и сокращений

Русский алфавит

v – водный; A_v – частица A в водном растворе
 $г$ – газообразный; $A_г$ – вещество A в газообразном состоянии
 $ж$ – жидкий; $A_ж$ – вещество A в жидком состоянии
 $тв$ – твёрдый; $A_{тв}$ – вещество A в твёрдом состоянии
КЧ – координационное число
М – молярность раствора
н. – нормальность раствора
н. у. – нормальные условия: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 атм
ОВ – окислительно-восстановительный
ОВР – окислительно-восстановительная реакция
ПР – произведение растворимости
ПС – Периодическая система элементов Д. И. Менделеева
ст. у. – стандартные условия: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 бар $\approx$ 1 атм
ХИТ – химический источник тока
ЦА – центральный атом
ЭДС – электродвижущая сила (разность электродных потенциалов)
 0 – начальный (c_0 – начальная концентрация и т. п.)

Латинский алфавит

$[A]$ – равновесная молярная концентрация A ; например, $[H^+]$ – молярная концентрация H^+
 aq – акватированный (то же, что и водный)
 a_i – активность i -го вещества; стехиометрический коэффициент исходного реагента
 b_j – стехиометрический коэффициент продукта реакции
 c – концентрация; теплоёмкость
 $c^{\circ} = 1$ моль/л – стандартная концентрация
 c_0 – начальная концентрация
 c_i – молярная концентрация i -го вещества
 c_{Σ} – суммарная молярная концентрация растворённых веществ
 E – энергия; электродный потенциал; эбулиоскопическая константа
 E_{A-A} – энергия взаимодействия (связи) между атомами A
 e – электрон; заряд электрона
 E° – стандартный электродный потенциал
 E_{298}° – стандартный электродный потенциал при 298 K

E_a – электродный потенциал анода
 $E_{\text{гет.}}$ – энергия гетеролитического разрыва связи
 E_k – электродный потенциал катода
 E_{Red} – электродный потенциал восстановителя
 $E_{\text{реш.}}$ – энергия кристаллической решётки
 E_{Ox} – электродный потенциал окислителя
 $F = 96\,500$ Кл/моль – постоянная Фарадея
 G – энергия Гиббса
 H – энтальпия
 I – сила тока
 i – изотонический коэффициент
 K – константа равновесия ($K_{\text{дис.}}$ – константа диссоциации и т. п.)
 K_a – константа кислотности
 K_b – константа основности
 $K_{\text{Г}}$ – постоянная (константа) Генри
 $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа
 K_h – константа гидролиза
 K_L – произведение растворимости
 K_n – константа нейтрализации
 $K_{\text{нест}}$ – константа нестойкости
 $K_{\text{обр.}}$ – константа равновесия обратной реакции
 K_w – ионное произведение воды
 k – электрохимический эквивалент
 k_i – отношение массы i -го растворённого вещества к массе растворителя
 L – растворимость
 M – молярная масса
 m – масса раствора
 m_i – масса i -го вещества; моляльность
 N – количество частиц
 $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро
 n – количество переносимых в ОВР электронов; количество молей
 n_1 – количество молей растворителя
 n_i – количество молей i -го растворённого вещества
 Ox – окислитель; полуреакция восстановления окислителя
 Q – количество теплоты; количество электричества
 P – давление
 p° – давление при стандартном состоянии $p^\circ = 1 \text{ бар} \approx 1 \text{ атм}$
 pH – водородный показатель

p_i – парциальное давление i -го вещества
 p_i^0 – равновесное давление i -го вещества в индивидуальном состоянии
 ppm – частей на миллион, миллионная доля
 pOH – гидроксидный показатель
 $_{solv}$ – сольватированный (растворённый) (B_{solv} – сольватированная частица B)
 r – радиус; разбавление
 r – относящийся к реакции, процессу ($\Delta_r G$ – энергия Гиббса процесса, $\Delta_r E$ – разность электродных потенциалов реакции и т. п.)
 $R = 8,31 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль} = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/К}\cdot\text{моль}$ – универсальная газовая постоянная
 Red – восстановитель; полуреакция окисления восстановителя
 S – энтропия
 S_i – энтропия i -го вещества; коэффициент растворимости i -го вещества
 T – температура
 T_1^0 – температура кипения растворителя в индивидуальном виде
 $T_{пл.}^0$ – температура плавления растворителя в индивидуальном виде
 t – время
 V – объём раствора
 V_i – объём i -го вещества
 W – работа
 W' – полезная работа
 w_i – массовая доля i -го вещества
 x_1 – молярная доля растворителя
 x_i – молярная доля i -го растворённого вещества
 y_i – стехиометрический коэффициент i -го вещества
 z – количество переносимых электронов при электролизе
 $^\circ$ – обозначение стандартного состояния; c° – стандартная концентрация и т. п.

Греческий алфавит

α – степень диссоциации
 β_i – константа образования (устойчивости) i -й ступени комплекса
 γ_i – коэффициент активности i -го вещества
 ΔE – ЭДС (разность электродных потенциалов)
 $\Delta_r E$ – разность электродных потенциалов реакции (ЭДС)
 $\Delta_r E^\circ$ – разность стандартных электродных потенциалов реакции (стандартная ЭДС реакции)

$\Delta_{\text{mix}}G$ – энергия Гиббса смешения
 $\Delta_r G$ – энергия Гиббса процесса
 $\Delta_f G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса образования
 $\Delta_{\text{дис.}} G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса диссоциации
 $\Delta_{\text{исп.}} G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса испарения
 $\Delta_{\text{пл.}} G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса плавления
 $\Delta_{\text{mix}}H$ – энтальпия смешения
 $\Delta_f H^\circ$ – стандартная энтальпия образования
 $\Delta_r H^\circ$ – стандартная энтальпия реакции
 $\Delta_{\text{дис.}} H^\circ$ – стандартная энтальпия диссоциации
 $\Delta_{\text{исп.}} H^\circ$ – стандартная энтальпия испарения
 $\Delta_{\text{пл.}} H^\circ$ – стандартная энтальпия плавления
 μ_i – химический потенциал i -го вещества
 μ_i° – стандартный химический потенциал i -го вещества
 μ_i^* – химический потенциал i -го вещества в предельно разбавленном растворе
 ξ – химическая переменная (пробег реакции, в моль)
 Δn_i – изменение количества молей i -го вещества в процессе
 $\Delta_{\text{mix}}S$ – энтропия смешения
 $\Delta_{\text{mix}}S_{\text{ид.}}$ – энтропия смешения идеального раствора
 $\Delta_r S$ – энтропия процесса
 $\Delta_r S^\circ$ – стандартная энтропия реакции
 $\Delta_{\text{дис.}} S^\circ$ – стандартная энтропия диссоциации
 $\Delta T_{\text{к}}$ – повышение температуры кипения раствора относительно температуры кипения растворителя в индивидуальном состоянии
 $\Delta T_{\text{пл.}}$ – понижение температуры плавления раствора относительно температуры плавления растворителя в индивидуальном состоянии
 P – произведение реакции
 $P_{\text{осм.}}$ – осмотическое давление
 $P_{\text{Ох}}$ – произведение полуреакции восстановления окислителя
 P_{Red} – произведение полуреакции окисления восстановителя
 ρ – плотность
 σ – поверхностная энергия
 φ_i – объёмная доля i -го вещества в растворе
 Ω – число микросостояний системы (термодинамическая вероятность)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие – полная версия ранее изданного в двух частях пособия «Ионные процессы в водных растворах» (Ч. 1. Кислоты, основания, соли, НГУ, 2014, 93 с. и Ч. 2. Осаждение, обменные и окислительно-восстановительные реакции, НГУ, 2015, 114 с). Ранее изданное пособие предназначено в первую очередь для студентов нехимических специальностей; настоящее – для химических направлений и специальностей классических университетов. Добавлено рассмотрение термодинамики растворов (термодинамические функции смешения и термодинамическая классификация растворов), коллигативные свойства растворов, реакции с участием комплексных соединений, диаграммы Фроста и Пурбе для окислительно-восстановительных равновесий, связь кислотно-основных свойств и положения элементов в Периодической системе, расширены и углублены многие другие разделы. Изложение направлено на то, чтобы показать связи между строением веществ и их химическими свойствами, наполнить формальные термодинамические функции конкретным физико-химическим содержанием.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство реакций в водных растворах относятся либо к кислотно-основным (с переносом акватированного протона), либо к окислительно-восстановительным (перенос электронов), либо к реакциям с переносом ионов. Если к этим реакциям добавить реакции комплексообразования и обмена лигандами, то это охватит почти все растворные реакции неорганических веществ. Свои особенности имеют реакции осаждения и растворения труднорастворимых электролитов, поэтому описание этих процессов традиционно вынесено в отдельный раздел.

Каждый раздел начинается с определения основных понятий. Для удобства читателя сами *основные понятия* выделены курсивом и полужирным шрифтом, а их **формулировки** – полужирным. Каждая глава содержит вопросы и задачи для самостоятельной работы, составляющие единое логическое целое с основным текстом.

ГЛАВА 1.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

1.1. Растворы: строение, термодинамика

1.1.1. Гомогенные и гетерогенные системы. Фазы

В современной химии используется два связанных между собой, но различных подхода к описанию химических и физико-химических систем и процессов, к которым относятся и растворы. Первый – *микроскопический*, когда рассматриваются отдельные структурные единицы (атомы, ионы, молекулы) и их взаимодействия (химические связи и нековалентные взаимодействия). Этот подход нагляден и обычно не вызывает затруднений при его усвоении. Второй подход – *феноменологический* или *термодинамический*, рассматривает системы, их состояния и протекающие в них процессы в целом, основываясь на закономерностях изменения термодинамических функций и не вдаваясь в детали строения веществ в системах.

Любое количество вещества, ограниченное реальными или условными границами, рассматривается как *физико-химическая система*, всё остальное считается *внешней средой*. Состояние системы определяется набором параметров (объём V , давление P , температура T , концентрации c_i и другие), но для химии важнейшим параметром состояния системы является её *химический состав*, т. е. количество разных веществ. Химический состав (далее – *состав*) можно выразить в единицах массы, но наиболее удобно для рассмотрения химических превращений выражать его в молях: n_1 – количество молей первого вещества, n_2 – второго, n_3 – третьего, и т. д.

Состояние системы – набор значений её параметров. Для содержащей k веществ (компонентов) системы это

$$(V, P, T, n_1, n_2, \dots, n_k).$$

Изолированные системы не обмениваются с внешней средой ни веществом (массой), ни энергией^{*}; *закрытые (замкнутые)* не

^{*} Обмен энергией происходит двумя способами: через работу W и теплоту Q ; $\delta W = PdV + \delta W'$, $\delta Q = cdT$, где c – теплоёмкость, W' – полезная работа.

обмениваются веществом, но обмениваются энергией; *открытые* обмениваются и энергией, и веществом.

Компоненты – химически индивидуальные вещества, которые составляют систему и могут быть независимо в неё введены и выделены из неё. Система, содержащая один компонент (вещество) – однокомпонентная, два – двухкомпонентная (бинарная), и т. п.; n -компонентная система содержит n компонентов.

Внутри системы могут происходить физические и химические процессы. **Процесс** – изменение состояния системы, т. е. изменение её параметров, причём химический процесс обязательно приводит к изменению состава системы:

$(V, P, T, n_1, n_2, \dots, n_l, \dots, n_k) \rightarrow (V', P', T', n_1', n_2', \dots, n_l', \dots, n_k', n_l', n_m', \dots)$.
Изменение параметров приводит также к изменению термодинамических функций системы: энтальпии H , энтропии S , энергии Гиббса $G = H - TS$ и других.

Первое состояние называется исходным (начальным), второе – конечным. Вследствие протекания химического процесса некоторые (или все) содержащиеся в исходном состоянии вещества могут израсходоваться, и в конечном состоянии могут появиться новые вещества (помечены выше как l -е и m -е). Все состояния между начальным и конечным называются промежуточными. Рассмотрение зависимости протекания химических процессов от времени, скорости химических процессов – предмет химической кинетики. В нашем пособии рассматриваются только равновесные процессы, которые не зависят от времени; считается, что они протекают через последовательность таких промежуточных состояний, которые отличаются друг от друга на бесконечно малые значения параметров (включая состав) и термодинамических функций и могут быть проведены в обратном направлении через такую же последовательность равновесных состояний*.

* Координатой протекания химического процесса в термодинамике является не время, а химическая переменная (пробег реакции) $\xi = \Delta n_i / \nu_i$, где $\Delta n_i = n_{i, \text{кон.}} - n_{i, \text{исх.}}$, а ν_i – стехиометрический коэффициент при i -м компоненте в уравнении химической реакции, причём $\nu_i > 0$ для продуктов реакции и $\nu_i < 0$ для исходных веществ. Размерность ξ [моль].

Изменения между значениями термодинамических параметров и функций в результате процесса обозначаются оператором Δ (греческая буква «дельта»):

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон}} - \Phi_{\text{исх}},$$

где $\Delta\Phi$ – разность между значениями Φ в конечном и исходном состояниях; Φ может быть любым термодинамическим параметром или функцией: например, изменение количества 2-го компонента в результате процесса обозначается как Δn_2 , изменение энтальпии (иначе – энтальпия процесса) ΔH (иногда добавляют уточняющий индекс «r» от *reaction*, $\Delta_r H$) и т. п.

Часть объема системы, во всех точках которой физические и химические свойства одинаковы (т. е. одинаковы значения термодинамических параметров и функций), отделённая от других частей системы поверхностью раздела, называют фазой. Агрегатное состояние веществ внутри одной и той же фазы одинаково (твёрдая фаза, жидкая фаза, газообразная фаза). Системы, включающие только одну фазу, называют **гомогенными**, системы, состоящие из двух и более фаз, – **гетерогенными**. Гомогенный – однородный, от греч. ὁμός – равный, одинаковый, γένω – рождать; гетерогенный – неоднородный, от греч. ἕτερος – разный.

Например, смеси газов и полностью смешивающиеся между собой жидкости представляют собой однофазные (гомогенные) системы. Если в системе находятся несколько несмешивающихся между собой жидкостей, то она будет состоять из такого же числа жидких фаз. Другие примеры многофазных (гетерогенных) систем: вода и водяной пар (две фазы); водяной пар, водный раствор соли и твёрдая соль (трёхфазная система).

В этой классификации важен пространственный масштаб неоднородностей и состояние поверхности. Если принять, что:

1) всё вещество фазы одинаково во всех точках, включая поверхность;

2) состояние вещества в фазе не зависит от размера отдельных частиц фазы, ограниченных поверхностями,

то к одной и той же фазе относится вещество как в виде большого цельного монокристалла, так и в раздробленном состоянии, в виде порошка, т. е. множества кристалликов, отделённых от других областей фазы своей поверхностью раздела.

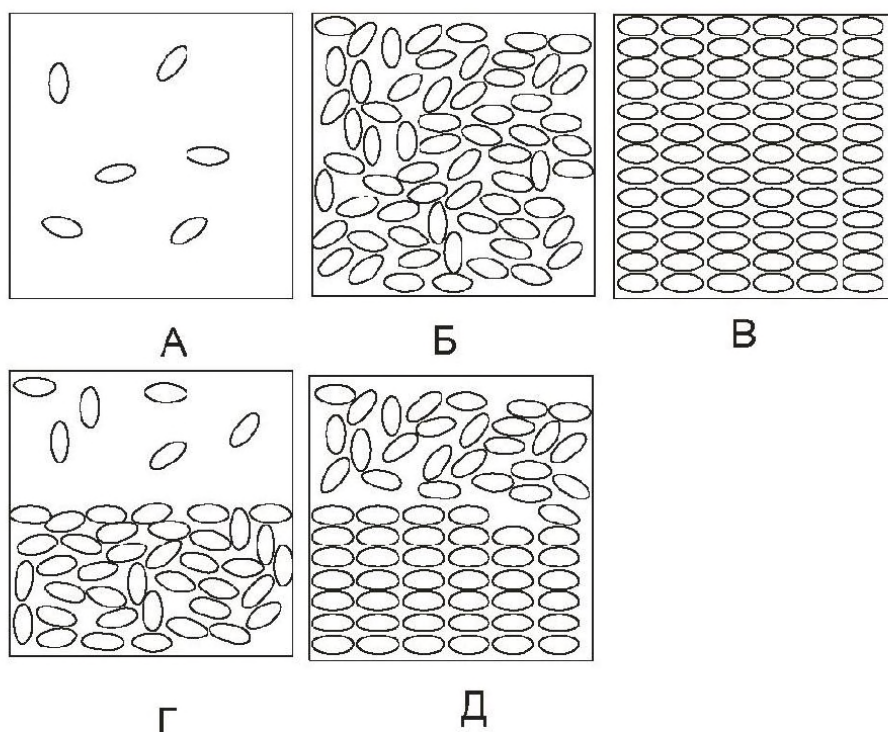


Рис. 1.1. Гомогенные, гетерогенные системы и особая роль поверхности. Частицы в однофазных (А – газ, Б – жидкость, В – кристалл) и двухфазных (Г – жидкость + газ, Д – кристалл + жидкость) системах

При таком подходе совокупность кристаллов какой-либо соли (или кристаллитов минерала, зёрен металла и т. п.) составляет одну фазу, поскольку каждая из частей фазы однородна по химическому составу и физическим свойствам и подобна любой другой части фазы по всем термодинамическим параметрам и значениям термодинамических функций. Как будет показано далее, такой подход адекватно описывает свойства гетерогенных систем при размерах отдельных частиц фазы не менее 100 нм.

При меньших размерах нельзя игнорировать наличие поверхностных частиц (атомов, ионов, молекул), свойства которых отличаются от находящихся в объёме фазы (рис. 1.1). Это приводит к возникновению избыточной поверхностной энергии системы и изменению термодинамических функций. Подробнее об этом в разделе 1.1.6.

Раствор (англ. *solution*, от лат. *solvo* – растворять) – это **гомогенная (однофазная) многокомпонентная система**.

Жидкие вода, спирт, ртуть, твёрдые лёд, золото, NaCl, газообразные гелий, кислород, водяной пар – не растворы, это индивидуальные вещества, иначе – однокомпонентные системы (однокомпонентные системы могут быть и гетерогенными, например, вода с

кусочками льда). Примеры микроскопического строения таких систем схематически приведены на рис. 1.2.

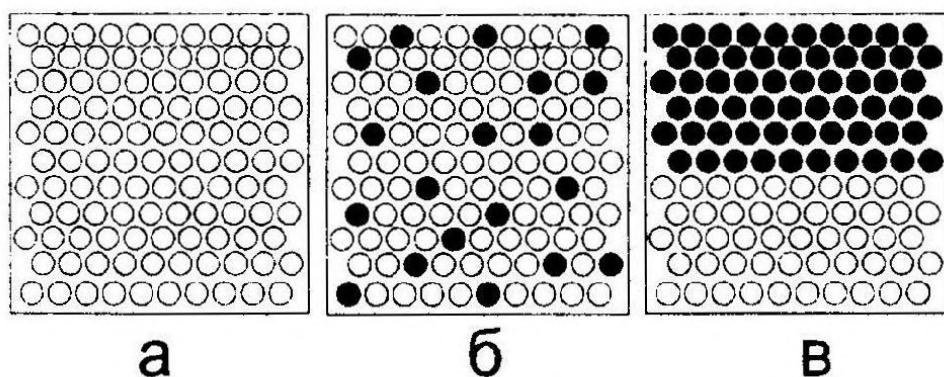


Рис. 1.2. Однокомпонентная система (а); двухкомпонентные раствор (б) и гетерогенная система (в)

Для раствора необходимы минимум два вещества, например, вода + соль NaCl или вода + сахар, вода + углекислый газ CO_2 , вода + спирт, золото + ртуть, золото + серебро, гексан C_6H_{14} + гептан C_7H_{16} , вода + гексан и т. п.

Одно из них называют *растворителем*, остальные – *растворёнными* веществами (компонентами). Если все компоненты при переходе в раствор сохраняют свои агрегатные состояния, то растворителем обычно называют тот компонент, концентрация которого самая высокая. Но растворитель не должен изменять агрегатное состояние при переходе в раствор. Поэтому, если среди всех компонентов жидкого раствора только один в индивидуальном состоянии жидкий, именно его принято называть растворителем. Такое разделение условно, например, даже 96 % раствор серной кислоты называют раствором кислоты в воде, хотя это скорее раствор воды в кислоте – впрочем, на свойства раствора терминологические тонкости не влияют. Тем не менее принято для n -компонентной системы присваивать индекс «1» растворителю, а остальным компонентам, растворённым веществам, соответственно $i = 2; 3; \dots n$.

Из приведённых выше пар веществ (кроме последней) можно получить растворы: солёная, подсахаренная или газированная («содовая») вода, а также смесь воды и спирта (например, водка) – жидкие растворы, содержащие по два компонента (вода + соль, вода + сахар, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). При добавлении золота к ртути легко образуется раствор называемый амальгамой; чтобы быстро получить раствор золота и серебра, нужно предварительно расплавить металлы и смешать их в жидком состоянии. При охлаж-

дении расплав затвердевает, образуется твёрдый раствор. Смесь бесцветных гексана и гептана – бесцветный раствор, горючая жидкость; бензин – это смесь (раствор) гексана, гептана, октана и других углеводородов.

Не образуется раствора при смешивании воды и гексана, как и при смешивании воды и растительного масла (смеси жирных кислот): даже если энергичным перемешиванием (при помощи специальных устройств, например, ультразвуковых диспергаторов) получить эмульсию, то вскоре происходит её расслаивание на отдельные фазы воды и органических веществ; органика (гексан или масло) имеет меньшую плотность и образует верхний слой над слоем воды. Это пример гетерогенных систем: перемешивания на микроуровне (атомно-молекулярном) не происходит. Другие примеры широко известных на бытовом уровне гетерогенных систем – борщ и строительный раствор (несмотря на название!). Наряду с фазой водного раствора они содержат твёрдые фазы. Не являются растворами туман или дым, это аэрозоли, гетерогенные системы из жидких капелек или твёрдых частиц внутри газовой фазы.

Термин ***растворение*** в узком смысле означает процесс образования раствора из компонентов. Но существует и более широкое значение этого термина – процесс образования жидкого раствора из твёрдого и жидкого веществ, например, «растворение» кальцита CaCO_3 в соляной кислоте



или цинка в серной, являющиеся химическими реакциями. Глагол ***растворяться*** многозначен и может означать не только образование раствора, но и химическую реакцию, при которой вследствие взаимодействия жидкого и твёрдого реагентов происходит образование раствора, но не исходных веществ CaCO_3 и HCl , а продукта их взаимодействия, хлорида кальция в воде.

1.1.2. Агрегатное состояние растворов

Растворы существуют в жидком, твёрдом и газообразном состоянии. Гетерогенные системы также могут включать фазы в различном агрегатном состоянии: все твёрдые, все жидкие, твёрдые и жидкие и т. п., не может быть только гетерогенных систем, состоящих исключительно из газовых фаз, так как газы всегда образуют

растворы^{*}. Газовые растворы могут включать компоненты, в индивидуальном виде находящиеся не только в газообразном состоянии, но и в конденсированном: например, пары воды (жидкая при н. у.) или иода (твёрдый при н. у.) в воздухе. На примерах солёной и газированной воды и водки видно, что жидкие растворы могут содержать растворённые компоненты в различных исходных агрегатных состояниях. Не являются в этом отношении исключением и твёрдые растворы (газообразный в исходном состоянии водород в палладии, жидкая в исходном состоянии ртуть в твёрдых амальгамах некоторых металлов, твёрдый в исходном состоянии оксид Cr_2O_3 , растворённый в твёрдом же корунде Al_2O_3 (драгоценный минерал рубин)).

Свойства частиц (молекул) не изменяются при переходе из индивидуального газа в газовый раствор: молекулы сохраняют такую же поступательную, вращательную и колебательную энергию и зависимости этих видов энергии от температуры и т. п. Каких-либо дополнительных взаимодействий между частицами компонентов раствора не возникает; газовый раствор может содержать только компоненты, которые и в индивидуальном состоянии находятся в газовой фазе.

В жидких и твёрдых растворах также возможна ситуация, когда в растворе не возникает взаимодействий, отличных от существующих в индивидуальных компонентах (см. об идеальных растворах в *разделах 1.1.3 и 1.1.4*). Но чаще такие взаимодействия появляются, поэтому строение и свойства жидких и твёрдых растворов гораздо разнообразнее. Вследствие взаимодействия частиц растворённых компонентов (молекул или ионов) с молекулами растворителя они могут существенно изменять своё состояние (см. *раздел 1.1.3 «Сольватация»*) и даже диссоциировать на заряженные ионы (явление, далее рассмотренное в *разделе 1.3 «Электролитическая диссоциация»*). Поэтому в жидкий раствор вещества могут переходить независимо от того, в каком агрегатном состоянии они находятся в своём индивидуальном виде – жидком, газовом или твёрдом. Жидкие растворы сохраняют все свойства жидкого агрегатного состояния: сохранение объёма сосуда, но не формы (строго говоря, это

^{*} В настоящем пособии рассматриваются только равновесные системы; состояние систем в динамике или с пространственными градиентами свойств не рассматривается.

означает равенство нулю модуля сдвига), наличие ближнего и отсутствие дальнего порядка в расположении частиц, определённую подвижность частиц, экспоненциально увеличивающуюся с температурой (самодиффузия и диффузия) и т. п.

1.1.3. Строение растворов. Сольватация

Почему одни вещества хорошо растворимы друг в друге, а другие нет?

Стремление к перемешиванию кажется естественным процессом – всё стремится перемешаться, гомогенизироваться; так перемешивается с водой капля чернил. Строго говоря, это стремление есть отражение второго начала термодинамики – стремления энтропии к максимуму. Образование растворов вследствие только стремления системы к увеличению энтропии проявляется при смешении идеальных газов (количественное рассмотрение проведено ниже). Молекулы газа не взаимодействуют друг с другом, обладают (как целое) только кинетической энергией, т. е. имеют отличную от 0 поступательную скорость. За счёт этой кинетической энергии они и перемешиваются без какого-либо внешнего воздействия на систему, достаточно, скажем, убрать разделяющую газы перегородку. Равновесное состояние смеси газов – раствор (рис. 1.3).

В таком растворе, состоящем из не взаимодействующих микрочастиц (молекул), эти частицы перемешаны хаотично; вероятность того, что на определённом расстоянии от выделенной молекулы *A* находится молекула второго компонента *B* пропорциональна содержанию *B* в растворе. Раствор статистически однороден в любом масштабе, и на макро-, и на микроуровне (разумеется, флуктуации локального расположения молекул происходят в динамике всё время).

Такое же хаотическое взаимное расположение частиц характерно для жидких и твёрдых растворов, в которых взаимодействия между

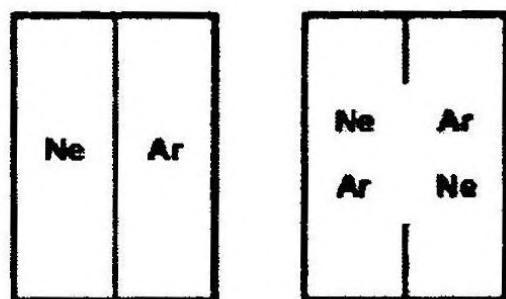


Рис. 1.3. Самопроизвольное смешение газов на примере Ar и Ne

* Строго говоря, в неидеальных газах есть взаимодействие между молекулами, но оно пренебрежимо мало для описываемых явлений.

образующими раствор микрочастицами одинаковы для всех компонентов раствора, т. е. энергии взаимодействия (связи)

$$E_{A-A} = E_{B-B} = E_{A-B}.$$

Такие растворы называют *идеальными* (строгое термодинамическое определение приведено ниже, в разделе 1.1.4). Идеальными при любых соотношениях компонентов являются растворы, в которых компоненты представляют собой изотопы, например, $H_2O + D_2O$. Идеальны или близки к ним растворы, в которых молекулы компонентов сходны по строению, свойствам и размерам, и $E_{A-A} \approx E_{B-B} \approx E_{A-B}$, например, приведённый выше пример раствора гексан + гептан.

Однако в общем случае энергии взаимодействия частиц (молекул, атомов, ионов) разных веществ отличаются, $E_{A-A} \neq E_{B-B} \neq E_{A-B}$. Если энергия взаимодействия (связи) структурных единиц (атомов, ионов, молекул) в растворе $A-B$ больше, чем для индивидуальных веществ, $A-A$ и $B-B$ (строго говоря, если $E_{A-B} > (E_{A-A} + E_{B-B})/2$), то это способствует образованию раствора, энергия которого будет тем ниже, чем больше возникнет взаимодействий типа $A-B$. Если растворы первого типа образуются вследствие стремления энтропии к максимуму (второе начало термодинамики), то образованию растворов второго типа способствует первое начало термодинамики (стремление энергии к минимуму). В таких растворах при их однородности в макроскопическом масштабе (гомогенности) существует неоднородность на микроскопическом (атомно-молекулярном) уровне, в виде агрегатов BA_x . Агрегаты (скопления, ассоциаты) из частиц растворённого компонента B , контактирующие и взаимодействующие с молекулами растворителя A называют *сольватами* (от лат. *solvo* – растворяю). Окружающие растворённую частицу и взаимодействующие с ней молекулы растворителя называют *сольватной оболочкой*. Явление и процесс растворения с сильным взаимодействием компонентов раствора и образованием сольватов – *сольватация*.

Связи $A-B$ в сольватах обычно уступают по величине ковалентным химическим связям (это ион-дипольные, водородные или диполь-дипольные взаимодействия), поэтому сольваты не рассматривают как химические соединения. Это относительно нестабильные частицы, в которых происходит достаточно быстрый обмен молекулами B сольватной оболочки и растворителя. Величина x , харак-

теризующая количество молекул *B* на одну частицу *A*, обычно колеблется от нескольких до 10–15 (это количество не может существенно превышать число ближайших соседей растворённой частицы, т. е. находящихся в её первой координационной сфере) и не является постоянной величиной. Более подробно об этом – в разделе 1.3 «Электролитическая диссоциация».

В растворах сахарозы и спирта с водой полярные молекулы воды образуют достаточно прочные водородные связи с органическими молекулами, имеющими полярные ОН-группы (рис. 1.4).

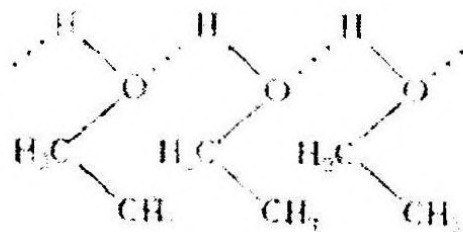


Рис. 1.4. Водородные связи между молекулами воды и спирта в растворе

С большими малополярными органическими молекулами (углеводороды; жирные кислоты, составляющие масло) ван-дер-ваальсовы взаимодействия малых полярных молекул воды слабее по сравнению с водородными связями в самой воде и с дисперсионными ван-дер-ваальсовыми связями между большими органическими молекулами. Вследствие этого раствор не образуется – системе выгоднее находиться в виде отдельных фаз индивидуальных компонентов.

Ещё алхимики поняли, что «*Similia similibus solventur*» – «подобное растворяется в подобном». Запачканные маслом руки не отмываются водой – неполярные масла мало растворимы в полярной воде, но хорошо растворимы в неполярных гексане (бензине) и бензоле. Наоборот, полярные спирт или ацетон «смешиваются» друг с другом и с водой, т. е. образуют растворы. Моющие средства содержат молекулы, сочетающие и полярные группы (и потому растворимые в воде), и неполярные (и потому взаимодействующие с неполярными молекулами «грязи»).

С учетом феномена сольватации приведённое в начале главы определение иногда дополняют так: **раствор** – **гомогенная многокомпонентная система, включающая исходные вещества и продукты их взаимодействия**. Однако первое определение более общее, так как если широко понимать «продукты взаимодействия», то водный раствор сульфата цинка $ZnSO_4$ следует считать и раствором цинка в серной кислоте, что верно только в очень обобщённо-абстрактном смысле. Разделить этот раствор на соль и воду легко,

например, упариванием с конденсацией воды: разделить же его на металлический цинк и серную кислоту достаточно проблематично, хотя в принципе возможно.

Конкретное состояние и строение растворов определяется природой компонентов раствора, в первую очередь типом химической связи. Наиболее простой случай – раствор газов; состояние молекул при переходе из индивидуального компонента не изменяется.

При образовании раствора из компонентов одинаковой природы с одинаковым типом химической связи в индивидуальном состоянии этот тип химической связи остаётся неизменным и для частиц в растворе. Выше приводились примеры растворов углеводородов: межмолекулярное ван-дер-ваальсовое взаимодействие связывает молекулы и в индивидуальных гексане и гептане, и в растворе; взаимодействия гексан–гексан, гептан–гептан и гексан–гептан приблизительно одинаковы. Ионные соединения могут образовывать твёрдые растворы, при этом природа ионов, составляющих исходные компоненты, не меняется; например, образуют раствор перманганат калия, состоящий из однозарядных K^+ и MnO_4^- , и состоящий из двухзарядных Ba^{2+} и SO_4^{2-} сульфат бария. Различие в зарядах для ненаправленной ионной связи не столь существенно, важнее, что в данном примере одинакова геометрия и близки размеры катионов и анионов. Различные металлы образуют твёрдые растворы (в металлургии их обычно называют сплавами), которые сохраняют металлическую природу. Труднее представить образование твёрдых растворов ковалентных веществ, так как ковалентная связь очень критична к природе образующих её атомов; в зависимости от этого изменяются длина, энергия, полярность, валентные углы. Тем не менее, по крайней мере небольшие количества одних ковалентных веществ могут растворяться в других. Часто при образовании таких растворов с весьма незначительным содержанием растворённого компонента драматически меняются физические и даже химические свойства. Некоторые растворённые в кремнии атомы (В, Р) увеличивают электропроводность на десятки порядков, что используется при создании различных полупроводниковых устройств.

В небольших количествах могут переходить в раствор и компоненты, тип химической связи в которых отличается. В металлах могут растворяться неметаллы. Широко известно, что доли процента углерода в железе (различные стали) существенно изменяют меха-

нические свойства. Водород может растворяться (в значительных количествах) в платине и палладии; при этом изменяется состояние водорода – молекулы H_2 диссоциируют, но металлические свойства сохраняются. Собственно, основное содержание настоящего пособия посвящено таким растворам – водным растворам электролитов, в которых состояние растворённых компонентов существенно отличается от их состояния в индивидуальном виде.

Итак, «подобное растворяется в подобном»: неполярные органические жидкости взаимно растворяются друг в друге, как и полярные вода и спирт. Разные газы всегда образуют раствор при любых соотношениях. Металлы могут образовывать растворы только с металлами, так как металлическая связь существует только при обобществлении большого количества валентных электронов, в фазе металла. Но эта истина не абсолютна, хотя верно отражает общую тенденцию. В малых количествах компоненты иной химической природы (с отличным от растворителя типом связи) могут быть растворены: легированные полупроводники и металлы, примесные атомы в ковалентном алмазе или ионы в рубине и т. п., хотя растворов Si с большим содержанием P или Al_2O_3 с большим содержанием Cr_2O_3 не существует.

1.1.4. Основы термодинамики растворов: энтальпия, энтропия, энергия Гиббса смешения

Состояние равновесия при постоянных температуре и давлении характеризуется минимумом энергии Гиббса G , $G = H - TS$, и изобарно-изотермический процесс разрешён, если изменение энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0^*$. Здесь H и ΔH – энтальпия и изменение энтальпии, реально в основном отражающее изменение внутренней энергии; S и ΔS – энтропия и её изменение, характеристика упорядоченности системы.

Рассмотрим вначале самый простой случай смешения двух идеальных газов при постоянной температуре, когда при смешении энтальпия остаётся постоянной, а изменяется только энтропия системы. Зависимость молярной энтропии i -го идеального газа от его давления p_i выражается уравнением $S_i = S^\circ - R \ln(p_i/p^\circ)$, где R – универсальная газовая постоянная; p° – давление при стандартном со-

* Если полезная работа равна 0.

стоянии $p^\circ = 1 \text{ бар} \approx 1 \text{ атм}$; S° – стандартная молярная энтропия при этом давлении p° . Пусть в исходном состоянии имеется 1 моль двух индивидуальных газов: x молей A и $(1 - x)$ молей B , которые затем смешиваются, образуя раствор. Максимально упростим задачу и выберем такую температуру, при которой давление 1 моля идеального газа равно p° (т. е. 298 К). Тогда в исходном состоянии общая энтропия системы без смешения $S_{\Sigma \text{ инд.}} = S^\circ$, причём это справедливо для 1 моля любого индивидуального газа или находящихся в индивидуальном состоянии (не смешанных) разных газов при их общем количестве 1 моль.

Определим энтропию смеси (раствора) газов после смешения. Удобнее перейти от давления к молярным долям: $S_i = -R \ln x_i$, где x_i – молярная доля газа в системе, $x_i = n_i / (n_1 + n_2 + \dots + n_k)$. У нас всего два газа при их общем количестве 1 моль по условиям нашего примера, $x_1 = x$ молей A , $x_2 = (1 - x)$ молей B . Общая энтропия раствора

$$S_{\text{р-ра}} = S^\circ - R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)].$$

Изменение энтропии вследствие смешения

$$\Delta_{\text{mix}} S = S_{\text{р-ра}} - S_{\Sigma \text{ инд.}} = R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)].$$

Читатели могут сами убедиться, что изменение энтропии при смешении равно 0 при $x = 0$ и $x = 1$, строго больше 0 при любых $0 < x < 1$ и максимально при $x = 0,5$, достигая $R \ln 2 = 5,73 \text{ Дж/К}$ (на 1 моль смешиваемых газов). Величина разности между энтропией раствора и энтропией не смешанных компонентов в индивидуальном состоянии называется **энтропией смешения**, $\Delta_{\text{mix}} S$ (от англ. *mixture*).

Интересно, что смешивание одного газа не изменяет энтропию системы, так как число возможных микросостояний системы Ω ($S = k_B \ln \Omega$) при этом не изменяется; принципиальны именно отличия частиц разных газов. Интересующихся читателей отошлём к широко описанному в литературе *парадоксу Гиббса*.

По аналогии с энтропией смешения можно ввести **энтальпию смешения** $\Delta_{\text{mix}} H$ и **энергию Гиббса смешения** $\Delta_{\text{mix}} G$ как разность соответствующих термодинамических функций между раствором и не смешанными индивидуальными компонентами. При этом $\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S$.

Итак, образование раствора сопровождается изменением энтропии и может сопровождаться тепловым эффектом (если $\Delta_{\text{mix}} H \neq 0$) и изменением объёма системы ΔV . Не вдаваясь в подробные вы-

кладки, которые можно найти в любом учебнике химической термодинамики, приведём здесь краткую термодинамическую классификацию растворов.

Энергия Гиббса многокомпонентной однофазной системы может быть представлена как сумма энергий Гиббса каждого компонента, называемых химическими потенциалами i -го компонента μ_i

$$G = \sum n_i \mu_i.$$

Здесь химический потенциал i -го компонента определяется как частная производная энергии Гиббса по количеству этого компонента

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq n_i}.$$

Если не вдаваться в формализм, то смысл понятия химического потенциала очень прост. Если имеется одно вещество, $i = 1$, то химический потенциал – это молярная энергия Гиббса этого вещества, $\mu_1 = G$. В двухкомпонентной системе энергию Гиббса можно «раскидать» по двум компонентам: $G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_1$, здесь n_1 и n_2 – количество молей 1-го и 2-го компонента соответственно; в трёхкомпонентной – по трём и т. п. При этом химический потенциал зависит от состава, $\mu_i = \mu_i(x_i)$, причём эта зависимость в общем может быть самой разной, не монотонной и т. п. Химический потенциал индивидуального компонента и компонента при содержании x_i в различных растворах в общем случае различен. Молярная энергия Гиббса смешения выражается через химические потенциалы в общем случае так:

$$\Delta_{\text{mix}} G(x) = [\mu_1(x) - \mu_1^\circ]x + [\mu_2(x) - \mu_2^\circ](1 - x),$$

где $\mu_1(x)$ и $\mu_2(x)$ – химические потенциалы 1-го и 2-го компонентов в растворе при молярной доле первого x ; μ_1° и μ_2° – химические потенциалы (стандартные) компонентов в их индивидуальном состоянии. Химический потенциал, как и энергия Гиббса, складывается из энтальпийного и энтропийного слагаемого:

$$\mu_i = H_i - TS_i.$$

Различают два класса растворов: *идеальные и неидеальные* (реальные). К *идеальным растворам* относят такие, для которых

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i,$$

т. е. зависимость химических потенциалов компонентов от состава такая же, как и для идеальных газов. Напомним, что здесь μ_i° – стандартный химический потенциал, т. е. для i -го компонента в его стандартном состоянии, зависящий от T и P , $\mu_i^\circ = f(T, P, x_i = 1)$, но не зависящий от состава x_i ; вся зависимость от состава выражается

вторым слагаемым, $RT \ln x_i$; таким образом, $\mu_i = f(T, P, x_i)$. Круг «о» в верхнем индексе означает «стандартное состояние» и ставится вовсе не для красоты или для того, чтобы запутать студентов, а имеет важный смысл*!

Растворы, для которых это уравнение не выполняется,

$$\mu_i \neq \mu_i^\circ + RT \ln x_i,$$

относят к неидеальным.

При образовании идеальных растворов из индивидуальных компонентов энтальпия смешения $\Delta_{\text{mix}} H = 0$, а энтропия смешения равна энтальпии смешения идеальных газов:

$$\Delta_{\text{mix}} S = R \sum x_i \ln x_i = \Delta_{\text{mix}} S_{\text{ид}}.$$

Отметим, что не изменяется при образовании идеальных растворов объём системы, $\Delta V = 0$.

Если перейти от термодинамического рассмотрения (на языке термодинамических функций) к микроскопическому (на уровне атомно-молекулярных взаимодействий), то идеальными будут такие растворы, в которых энергии взаимодействия частиц в индивидуальных компонентах A и B и в растворе одинаковы, $E_{AA} = E_{AB} = E_{BB}$. В реальности это точно выполняется только для идеальных газов, когда $E_{AA} = E_{AB} = E_{BB} = 0$. Однако в некотором приближении (степень которого определяется, например, точностью измерения $\Delta_{\text{mix}} H$ и / или достаточной для решения конкретной задачи степенью приближения $E_{AA} \approx E_{AB} \approx E_{BB}$) к идеальным относят достаточно широкий круг растворов. Выше уже отмечалось, что чем ближе по природе, размерам, геометрии частицы компонентов, тем ближе к идеальному будет раствор.

Некоторые вещества растворяются друг в друге при любых соотношениях (вода – спирт; вода – ацетон; вода – серная кислота; все газовые растворы; растительное масло – бензин; гексан – гептан –

* Существуют разные версии выбора стандартного состояния. Не вдаваясь в детали, напомним, что обычно используется стандартное состояние газов в виде идеального при парциальном давлении $p^\circ = 1$ бар; растворённых компонентов в виде идеальных растворов при концентрации $c^\circ = 1$ моль/л. В этих версиях выражения для химического потенциала могут выглядеть как $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i/p^\circ)$ для газов и $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(c_i/c^\circ)$ для идеальных растворов. Для растворителя (в разбавленных растворах) $\mu_1 = \mu_1^\circ$. Здесь за стандартное состояние всех компонентов раствора принято их состояние при молярной доле $x_i = 1$.

октан, такой раствор можно считать моделирующим состав части нефти). Такое явление называется **неограниченной растворимостью**. Другие вещества растворяются друг в друге только до определённого соотношения (**ограниченная растворимость**), например, соль или сахар в воде; вода – гексан; железо – углерод. Диоксид кремния SiO_2 (в природе представлен песком) совсем не образует растворов с водой, кислотами, спиртом, гексаном и т. п. Чем меньше содержание растворённых компонентов, тем ближе раствор к идеальному, хотя конкретные пределы для разных систем весьма отличаются. Если растворы молекул-изотопов идеальны с высокой степенью точности при любых соотношениях, то растворы NaCl в воде можно считать близкими к идеальным только при концентрации менее 1 г/л или $x_{\text{NaCl}} < 0,001$.

Для того, чтобы формальное описание реальных (неидеальных) растворов не отличалось от описания идеальных, введены понятия **активность** и **коэффициент активности**. **Активность i -го компонента a_i** – термодинамическая функция, в общем зависящая от T, P и состава системы, т. е. от x_i , выбранная так, чтобы зависимость химического потенциала от состава выражалась уравнением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i.$$

Введение формальной величины $a_i = f(T, P, x_i)^*$ и **коэффициента активности $\gamma_i = \varphi(T, P, x_i)$** позволяет сохранить для любых растворов формализм идеальных растворов, что удобно; при таком подходе идеальные растворы – частный случай неидеальных, для которых коэффициенты активности $\gamma_i = 1$ для всех компонентов раствора и $a_i = x_i$ (или $a_i = c_i$ или $a_i = p_i$, см. сноску ниже). Однако цена такого удобства – появление активностей и коэффициентов активности, которые являются функциями от T, P и состава. Впрочем, в конкретных случаях эти коэффициенты активности γ_i и их зависимость от термодинамических параметров могут быть определены экспериментально или рассчитаны из теоретических соображений.

* Активность связывается с реальными концентрациями или парциальными давлениями через размерные коэффициенты активности: $a_i = \gamma_i x_i$; $a_i = \gamma_{ic} c_i$, c_i – концентрация i -го компонента; для газов $a_i = \gamma_{ip} p_i$, p_i – парциальное давление; в этом случае активность обычно называют летучестью. См. также предыдущую сноску.

Неидеальные растворы подразделяют на несколько типов, в зависимости от того, равны ли нулю изменение объёма ΔV и энтальпия смешения $\Delta_{\text{mix}}H$ и равна ли энтальпия смешения $\Delta_{\text{mix}}S$ таковой для идеальных растворов $\Delta_{\text{mix}}S_{\text{ид}}$. (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Термодинамическая классификация растворов

Параметр	Растворы			
	Идеальные	Неидеальные		
		Атермальные	Регулярные	Реальные
ΔV	$= 0$	$= 0$	$= 0$	$\neq 0$
$\Delta_{\text{mix}}H$	$= 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
$\Delta_{\text{mix}}S$	$R\sum x_i \ln x_i = \Delta_{\text{mix}}S_{\text{ид}}$	$\neq \Delta_{\text{mix}}S_{\text{ид}}$	$R\sum x_i \ln x_i = \Delta_{\text{mix}}S_{\text{ид}}$	$\neq \Delta_{\text{mix}}S_{\text{ид}}$
μ_i	$\mu_i^\circ + RT \ln x_i = \mu_{i \text{ ид}}$	$\mu_i^\circ + RT \ln a_i \neq \mu_{i \text{ ид}}$	$\neq \mu_{i \text{ ид}}$	$\neq \mu_{i \text{ ид}}$
γ_i	$= 1$	$\neq 1; \gamma_i = \varphi(T, P, x_i)$	$\neq 1; \gamma_i = \varphi(T, P, x_i)$	$\neq 1; \gamma_i = \varphi(T, P, x_i)$

Как уже говорилось выше, идеальные растворы могут образовываться в случае, если частицы компонентов близки по свойствам, прежде всего по энергии взаимодействия, $E_{AA} \approx E_{AB} \approx E_{BB}$. Интересными особенностями обладают растворы полимеров M_n в их гидрированных мономерах MH_2 . Энергия взаимодействия (это межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия) звена такого полимера (-M-) с мономером MH_2 близка к энергии взаимодействия двух молекул MH_2 . Однако энтропия полимерной молекулы M_n обычно существенно отличается от энтропии n молекул MH_2 , и такие растворы оказываются неидеальными, хотя их объём и энтальпия смешения равны 0. Вследствие ряда особенностей их термодинамических свойств такие растворы выделяют в особый класс **атермальных**. Примеры **регулярных** растворов достаточно редки, например, расплавы солей AgBr и KBr.

1.1.5. Объём и плотность растворов

Итак, в общем случае свойства растворов не аддитивны, т. е. даже экстенсивные термодинамические функции, такие, как объём, энтальпия, энергия Гиббса не равны сумме таковых для компонентов раствора в их индивидуальном состоянии. Например, при образовании растворов $V_{\text{раствора}} \neq \sum V_i$. Смешивание 1 000 мл серной кислоты и 1 000 мл воды даёт при 20 °С не 2 000 мл, а 1 826 мл 65 % мас. рас-

твора кислоты; смешивание 400 мл этанола и 600 мл воды при 20 °С – 968 мл 40 % об. раствора (водки), а не 1 000 мл.

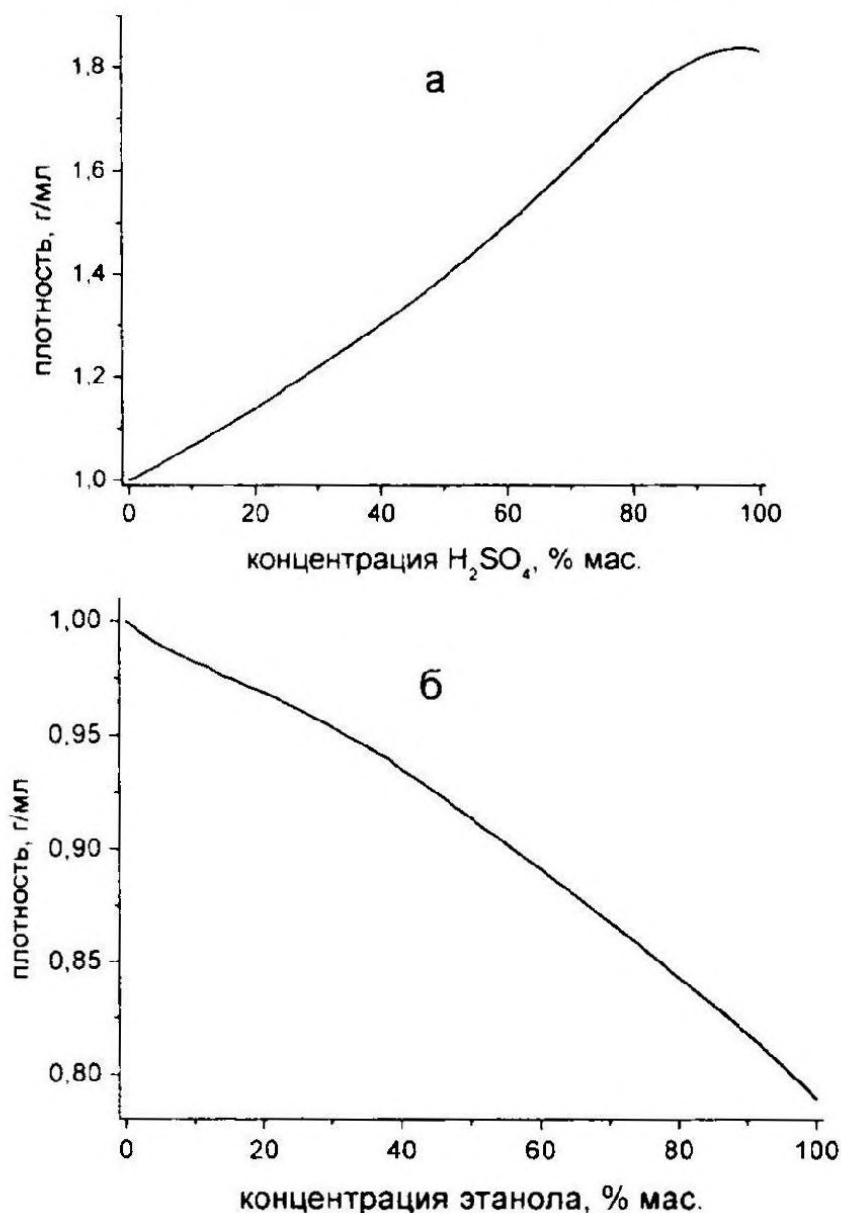


Рис. 1.5. Зависимости плотности растворов от состава для серной кислоты (а) и этанола (б)

Аддитивность свойств выполняется только в частном случае идеальных растворов (кроме энтропии, см. выше об энтропии смешения). Для идеальных растворов не только сохраняется объём, $V_{\text{раствора}} = \sum V_i$, но он линейно зависит от состава для двухкомпонентного раствора.

На рис. 1.5 представлены зависимости плотности неидеальных водных растворов серной кислоты и этанола от состава. Оба графика нелинейны; для раствора серной кислоты имеется экстремум в

области больших концентраций, более 95 % мас. Такие экстремумы вызваны особенностями сольватации при данных концентрациях.

Разумеется, законы сохранения (массы, импульса, заряда и т. п.) при образовании растворов выполняются, и масса раствора всегда равна массе его исходных компонентов.

1.1.6. Истинные и коллоидные растворы и гетерогенные системы

Выше рассмотрены объёмные свойства растворов, их отличия от свойств индивидуальных компонентов и связь между ними. Рассмотрим отличия растворов от гетерогенных систем, связанные с однородностью первых и неоднородностью последних. В смесях (гетерогенных системах) фазы локализованы в областях, отделённых от остальной системы границами раздела. Состояние микрочастиц (атомов, ионов, молекул) на границах отличается от состояния в объёме, и если доля таких частиц значительна, то изменяются и макроскопические свойства системы.

Число ближайших соседей, количество и величина химических связей для таких частиц отличается от частиц в объёме жидкости или твёрдого тела. Так, в кристалле NaCl каждый ион окружён ше-

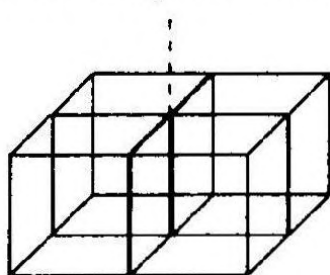


Рис. 1.6. Отличие количества связей микрочастицы на поверхности и в объёме

стью противоположными ионами (справа – слева – сзади – спереди – сверху – снизу), а на поверхности, в зависимости от ориентации грани, только пятью, четырьмя, тремя на гранях (100), (110), (111) соответственно. На рис. 1.6 отсутствующая

шестая связь для иона на грани (001) показана пунктиром. Такое изменение свойств микрочастиц на поверхности по сравнению с находящимися в объёме имеет место для любых типов связи (ионной, ковалентной и т. п.), как для твёрдых, так и для жидких тел: поверхностные атомы, и-

оны, молекулы всегда связаны с фазой слабее. Следовательно, энергия поверхностных частиц всегда больше, чем находящихся в объёме.

Изменение свойств веществ при уменьшении размера частиц фазы (капель, кристалликов, толщины плёнок и т. п.) обусловлено тем, что чем меньше характерный размер r , тем большая доля молекул (ионов, атомов) находится непосредственно на поверхности (или во втором-третьем приповерхностных слоях).

Принципиальным отличием от гомогенных систем является само наличие границ раздела. На таких границах между областями с разными оптическими свойствами (показателями преломления) возникает отражение света, и в обычном случае неупорядоченного расположения частиц разных фаз происходит его рассеивание: такие вещества оптически неоднородны и непрозрачны. Напротив, истинные растворы оптически однородны и прозрачны (в той области длин волн света, в которой не поглощают входящие в состав раствора микрочастицы – молекулы, ионы). Так, и кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и водные растворы прозрачные и голубые (содержащиеся и в кристаллической решётке, и в растворе акватированные ионы Cu^{2+} поглощают фотоны в интервале длин волн, дополнительных к голубому). Порошок $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (совокупность разориентированных микрокристаллов) сохраняет голубую окраску, но непрозрачен, так как между кристаллами находится воздух с иным показателем преломления, и разнонаправленные грани кристалликов отражают падающий свет по различным направлениям, т. е. рассеивают его.

Для полного понимания свойств растворов необходимо рассмотреть высокодисперсные системы и коллоидные растворы. *Дисперсной* (от лат. *dispersus* – рассеянный, рассыпанный) *системой* называют гетерогенную многофазную систему, одна из которых (*дисперсионная среда*) непрерывна, а другая / или другие (*дисперсная фаза*) диспергирована (распределена) в ней в виде отдельных частиц (твёрдых, жидких или газообразных). В свободных дисперсных системах частицы дисперсной фазы полностью окружены дисперсной средой, не контактируют и не взаимодействуют друг с другом. Механические свойства таких систем полностью определяются дисперсионной средой: если она жидкая, то и вся система имеет такие свойства жидкости, как сохранение объёма при изменении формы и т. п. (табл. 1.2).

Примеры газовых дисперсных систем с жидкой дисперсной фазой – туман и облака, представляющие собой мельчайшие капельки воды в воздухе. И воздух, и вода прозрачны в видимом свете, но поверхность капель рассеивает свет, из-за чего туман и облака видны. Дым – пример газовой дисперсной системы с твёрдыми дисперсными частицами. Системы, содержащие твёрдые нерастворимые дисперсные частицы в жидкости, например, глина в воде, на-

зываются суспензиями. Жидкие дисперсные частицы в жидкой дисперсионной среде – это эмульсии, самый широко известный пример эмульсии – молоко, в котором органические белковые дисперсные частицы находятся в водной среде. Газовые дисперсные частицы (пузырьки) в жидкости – известные всем пены. Если такую пену охладить до температуры затвердевания жидкости, получится пример дисперсной системы, в которой дисперсные газовые частицы распределены в твёрдой фазе. Пример такой природной дисперсной системы – вулканическая пемза, примеры производимых материалов – различные пенобетоны. Примерами дисперсной системы, в которой в твёрдой дисперсионной среде находятся твёрдые дисперсные частицы, являются многие породы, в которых отдельные частицы минералов распределены по фазе собственно породы. Наиболее яркий пример – частицы золота в кварце.

Таблица 1.2

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Газ	Жидкость	Твёрдое тело
Газ	невозможно	туман; газ в начале процесса сжижения	взвешенная в воздухе пыль; дым; тв. вещества в начале процесса кристаллизации из газа
Жидкость	пена	эмульсия	суспензия (взвесь)
Твёрдое тело	газовые включения в тв. телах	жидкие включения в тв. телах	твёрдые гетерогенные включения в тв. телах

Свойства дисперсных систем существенно зависят от масштаба их пространственной неоднородности, т. е. от размера частиц дисперсной фазы. По степени раздробленности (*дисперсности*) системы делятся на следующие классы: *грубодисперсные*, размер частиц в которых более 10^{-5} м; *тонкодисперсные* (*микрогетерогенные*) с размером частиц от 10^{-5} до 10^{-7} м (100 нм); *коллоидно-дисперсные* (*ультрамикро-гетерогенные* или просто *коллоидные*) с частицами размером от 10^{-7} до 10^{-9} м (1–100 нм) (табл. 1.3).

Классификация дисперсных систем по величине дисперсности

Тип системы	Гетерогенные системы		Растворы коллоидные	Растворы истинные
	грубодисперсные	тонкодисперсные		
Размер, м	$> 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$< 10^{-9}$
Оптические свойства	непрозрачны		опалесценция (рассеяние при боковом свете)	прозрачны

Чем меньше размер дисперсной частицы, тем большая доля молекул (ионов, атомов) находится на поверхности. Как результат, для малых частиц возникают отличия в таких макроскопических свойствах, как давление пара*, поверхностное натяжение, твёрдость, растворимость и другие макроскопические свойства, в том числе реакционная способность. Отличия свойств малых частиц от *массивных (объёмных)* рассматриваются в разделах физической химии поверхности, в частности, при описании капиллярных эффектов. Здесь мы приводим только основы этих явлений для адекватного понимания свойств таких разнообразных физико-химических систем как растворы.

Особенно существенно изменяются свойства частиц (капель, кристалликов, зёрен и т. п.) при уменьшении хотя бы одного их размера из трёх до 100 нм и менее. Величина 100 нм не является универсальной или пороговой: для одних веществ изменение свойств при увеличении дисперсности происходит при больших размерах, для других при меньших, к тому же на это влияет огранка и форма кристаллов (для твёрдых веществ). Тем не менее, именно при размерах дисперсных частиц менее примерно 100 нм доля поверхностных микрочастиц становится существенной настолько, что изменяются свойства как самих частиц, так и дисперсной системы в

* Равновесное давление пара над каплей радиуса r описывается уравнением Кельвина (Томсона) $p = p_0 e^{C/r}$, где p_0 – равновесное давление над плоской поверхностью, $r = \infty$. С уменьшением r давление над каплей экспоненциально растёт. Здесь $C = 2\sigma V/RT$, где σ – поверхностная энергия (для жидкости численно равная поверхностному натяжению), V – молярный объём жидкости, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Аналогично зависит от радиуса растворимость $c = c_0 e^{C/r}$, здесь c_0 – растворимость для объёмной ($r = \infty$) частицы.

целом. С уменьшением размера частиц увеличивается давление пара над ними, растворимость, могут изменяться температуры фазовых переходов, в том числе плавления и др.

Такие дисперсные системы занимают промежуточное положение между гомогенными системами (**истинными растворами**) и гетерофазными многокомпонентными системами, и имеют существенные отличия как от гомогенных, так и от гетерогенных систем. Величина 100 нм меньше длины волны видимого света, 400 (фиолетовый) – 800 нм (красный), и рассеивание на неоднородностях такого масштаба отличается от рассеивания на границах раздела сред с разными оптическими свойствами. Дисперсная система, содержащая частицы такого размера перестаёт быть непрозрачной для видимого света. Такие системы называют ещё ультрамикро-гетерогенными, или ультрадисперсными.

Системы, в которых твёрдые частицы, жидкие капельки или пузырьки газа размера 1–100 нм распределены в жидкости, называют **лиозолями** (от *lios* – жидкость), если это вода, употребляется термин гидрозоль; если твёрдые или жидкие частицы указанных размеров находятся в газовой фазе, это **аэрозоли** (от лат. *aerius* – воздушный). Частицы дисперсной фазы в жидких коллоидных растворах обычно покрыты сольватирующими их молекулами растворителя (дисперсионной среды), т. е. имеется аналогия с сольватацией микрочастиц (молекул, ионов) в истинных растворах. Строение таких дисперсных частиц может быть достаточно сложным (ядро + поверхностный слой, в растворах электролитов двойной электрический слой из компенсирующих заряд друг друга катионов и анионов). Такие частицы дисперсной фазы лиозоля вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называют **мицеллами**. К лиозолям относятся, например, водные растворы биополимеров, золи кремневой кислоты и др. Растворы полимеров в зависимости от размера их макромолекул, могут обладать как свойствами истинных растворов, так и коллоидных, если их размер превышает 1 нм.

Для коллоидных систем характерно особое оптическое явление – **опалесценция** (опал + лат. – *escentia* суффикс, означающий слабое действие): **рассеяние света дисперсной средой, обусловленное её оптической неоднородностью**. Это явление получило название от минерала опала, содержащего дисперсные включения пустоты (воз-

духа) в кристаллической решётке кварца SiO_2 , что вызывает радужную игру цвета таких кристаллов, связанную с интерференцией. В случае коллоидных растворов опалесценция вызывается эффектом Тиндаля * – рассеиванием света при боковом освещении, при этом в проходящем свете коллоидный раствор прозрачен.

Опалесценция также наблюдается для веществ в критическом состоянии. При химической реакции можно наблюдать опалесценцию при небольшом подкислении водного раствора тиосульфата на начальных стадиях реакции



когда образуются коллоидные частицы серы, или при образовании коллоидной серы при взаимодействии разбавленной хлорной воды и водного раствора сероводорода. На дальнейших стадиях реакции происходит укрупнение частиц и опалесценция пропадает.

В золях дисперсные частицы разделены, не контактируют, не взаимодействуют, претерпевают хаотическое броуновское движение вследствие воздействия теплового поступательного движения молекул дисперсионной среды, газа или жидкости. При удалении части дисперсной среды, когда дисперсные частицы начинают взаимодействовать и связываться (например, при сушке гидрозолей кремниевой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) x уменьшается, состав дисперсных частиц приближается к диоксиду кремния SiO_2 , сами частицы могут

* Эффект Тиндаля (по имени открывателя): рассеяние уменьшается по мере изменения спектральной окраски луча от фиолетовой к красной. При пропускании через дисперсную среду белого света, который содержит полный цветовой спектр, свет в синей части спектра частично рассеется, а в остальной части спектра почти нет. Поэтому, если смотреть на рассеянный свет после прохождения неоднородной среды при боковом освещении (в стороне от источника света), он покажется нам синее, чем исходный свет. Если же смотреть на источник света вдоль линии рассеяния, источник покажется нам краснее, чем он есть на самом деле. Именно поэтому дымка от лесных пожаров, например, кажется нам голубовато-фиолетовой.

Эффект Тиндаля возникает при рассеянии на частицах, размеры которых превышают размеры атомов в десятки раз, т. е. больше 1 нм. При укрупнении частиц до размеров порядка $1/20$ длины световых волн, более 25 нм, свет рассеивается равномерно во всей видимой области от фиолетового до красного, и эффект Тиндаля пропадает. Поэтому густой туман или облака кажутся нам белыми – они состоят из плотной взвеси водяных капель с диаметром частиц от мкм до мм, т. е. представляют собой гетерофазные системы, а не коллоидные.

укрупняться и связываться ковалентными -O-Si-O- связями. В результате из жидкости получается гель – дисперсная система с жидкой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку. Гели представляют собой твердообразные («студенистые») тела, способные сохранять форму, обладающие упругостью и пластичностью. Известные всем примеры гелей – холодец, желе. В отличие от золь, гели по механическим свойствам относятся к твёрдым телам, хотя сама величина твёрдости у них низкая. В зависимости от того, какая дисперсионная среда заполняет пространство геля, их разделяют на лиогели и аэрогели, аналогично золям. Полное удаление жидкости из лиогелей приводит к образованию пористых веществ, а описанная схема превращений: золь – гель – сушка получила название золь – гель технологии синтеза. Но рассмотрение таких превращений золь выходит за рамки настоящего пособия.

В заключение отметим, что коллоидные системы часто являются неравновесными, и с течением времени дисперсные частицы могут укрупняться.

1.1.7. Растворы разбавленные и концентрированные, насыщенные и ненасыщенные, растворимость

Чем меньше содержание растворённых компонентов в растворе, тем ближе свойства раствора к свойствам индивидуального (*чистого*) растворителя. Представим раствор, в котором в бесконечном объёме растворителя *A* имеется единственная частица растворённого компонента *B*. В таком растворе есть только взаимодействия между молекулами растворителя *A-A*, которые не отличаются от таковых в индивидуальном компоненте *A*, и взаимодействия растворённого компонента с растворителем *A-B*. Взаимодействия между растворёнными частицами *B-B* отсутствуют. Это определение понятия *предельно разбавленный раствор*. В термодинамических терминах для предельно разбавленных растворов растворитель подчиняется законам поведения идеальных растворов, а растворённые компоненты в общем случае – нет. На атомно-молекулярном уровне рассмотрения предельно разбавленный раствор представляет собой растворитель в индивидуальном состоянии с бесконечно малым количеством растворённых частиц, взаимодействие которых с частицами растворителя не осложнено никакими

иными взаимодействиями. Сравним воду, спирт и предельно разбавленные растворы спирта в воде и воды в спирте. В этих четырёх системах можно выделить четыре состояния молекул:

1) $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$; 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{ж}}$; 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{в}}$; 4) $\text{H}_2\text{O}_{\text{сп}}$.

Первое – H_2O в жидком состоянии, определённое количество водородных связей с другими молекулами (меняющееся во времени для конкретной молекулы, но статистически одинаковое); второе – аналогично для молекул спирта; в третьем молекула спирта связана водородными связями исключительно с молекулами воды. Соответственно в термодинамических терминах каждому из состояний соответствует свой термодинамический потенциал, $\mu_{1\text{ж}}^\circ$ для жидкой воды, $\mu_{2\text{ж}}^\circ$ для жидкого спирта (соответствующие стандартные химические потенциалы воды и спирта), $\mu_{2\text{в}}^*$ и $\mu_{1\text{сп}}^*$ для предельно разбавленных растворов спирта в воде и воды в спирте соответственно. Индексы 1 и 2 относятся к воде и спирту соответственно, ж. – к жидкой фазе индивидуального компонента, в. и сп. – к водному и спиртовому раствору соответственно, звёздочкой * отмечен предельно разбавленный раствор.

С увеличением концентрации спирта в воде некоторые молекулы спирта взаимодействуют не только с молекулами воды, но и с другими молекулами спирта, поэтому усреднённое состояние молекулы спирта в водном растворе зависит от концентрации. Зависимость химического потенциала спирта в воде можно выразить через его потенциал в предельно разбавленном растворе как

$$\mu_{2\text{в}} = \mu_{2\text{в}}^* + RT \ln a_2,$$

где $a_2 = \gamma_2 x_2$, a_2 – активность, γ_2 – коэффициент активности, x_2 – молярная доля спирта в водном растворе соответственно. Значение химического потенциала в предельно разбавленном растворе $\mu_{2\text{в}}^*$ является стандартным для растворов спирта в воде и не зависит от концентрации. Аналогично

$$\mu_{1\text{сп}} = \mu_{1\text{сп}}^* + RT \ln a_1.$$

Как упоминалось ранее, можно выражать активности не только через молярные доли, но и через концентрации.

Предельно разбавленный раствор – абстрактное, идеализированное состояние, недостижимое в реальных растворах, но удобное для описания их свойств. Для характеристики соотношения количеств растворителя и растворённых веществ используют термины *концентрированный* и *разбавленный раствор*. Это относительные

характеристики, общепринятых границ, отделяющих первые от вторых, нет. Тем не менее, логично относить к концентрированным растворы, в которых количества растворённых веществ сопоставимы с количеством растворителя, т. е. $x_2 \sim x_1 \sim 0,1$ или с концентрацией много больше, чем концентрация в стандартном состоянии (1 моль/л). Растворы с содержанием растворённых веществ много меньшим, чем содержание растворителя, т. е. если $\sum x_i \ll 0,1$ или с суммарной концентрацией растворённых веществ меньше или 0,1 моль/л (для многих веществ это примерно соответствует 1 % мас. и меньше) логично отнести к разбавленным. Но 36 % мас. раствор соляной кислоты общепринято считается концентрированным, тогда как раствор серной кислоты указанной концентрации концентрированным не считается (хотя не считается и разбавленным).

Концентрированные растворы хорошо растворимых веществ, тех же поваренной соли и сахара, не обязательно являются ненасыщенными, в то же время насыщенные растворы труднорастворимых веществ, таких как AgCl и BaSO_4 , весьма и весьма разбавленные, около 0,00001 моль/л.

Также многозначны понятия *растворение* и *растворимость*.

Растворимость – это содержание (концентрация) растворённого вещества в насыщенном (равновесном) растворе. Растворимость – это максимально возможное содержание вещества в растворе при равновесии. В более широком понимании растворимость – это способность вещества образовывать растворы с другими веществами: эта соль *хорошо растворима* в воде, данное соединение *плохо растворимо* в неполярных растворителях и т. п.

Только немногие компоненты (исключая газы) могут образовывать растворы с любыми соотношениями компонентов, что называется *неограниченной растворимостью*. Чаще в определённом количестве одного вещества можно растворить ограниченное сверху количество другого – *ограниченная растворимость*. Это понятно и известно даже на бытовом уровне, что легко проверить на следующем опыте. Если взять примерно полстакана воды – а лучше точно 100 мл – и всыпать по чайной ложке (без горки) поваренной соли, тщательно размешивая каждую порцию соли до полного растворения и только после этого добавляя последующую, то примерно на четвёртой ложке растворение прекратится, сколько

бы не перемешивать содержимое стакана. Точное количество растворённой соли зависит от температуры; при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 100 мл воды растворится 35,9 г NaCl – и ни миллиграммом больше! Чтобы растворить дополнительную порцию соли, придётся добавить воды, но соотношение 35,9 г соли на 100 г воды как предельная растворимость хлорида натрия в воде сохранится (для указанных $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Такой раствор с предельным (максимальным) содержанием растворённого вещества называют *насыщенным раствором*. Насыщенный раствор – равновесное состояние; добавление даже бесконечно малого количества растворённого вещества (пары ионов Na^+ и Cl^- в рассмотренном примере) приведёт к выделению этого добавленного количества в виде индивидуального компонента, кристаллического хлорида натрия. Как выражаются химики, произойдёт *выпадение осадка*: раствор потеряет прозрачность, так как в жидкой фазе появятся кристаллики соли. Конечно, в реальности для появления видимых последствий появления фазы твёрдого NaCl в растворе потребуется не пара ионов, а несколько большее количество, но это детали кинетики протекания процесса кристаллизации (так же как и форма, величина и количество образующихся кристаллов), обсуждение которых выходит за рамки настоящего пособия. Выпадение осадка будет происходить и при удалении части растворителя, например, если испарить часть воды из насыщенного раствора.

Раствор с меньшим содержанием растворённого вещества, чем в насыщенном, называется *ненасыщенным*. Добавление к ненасыщенному раствору растворимых компонентов приводит к их растворению – в количествах, равных достижению растворимости каждого из компонентов. Возможно и существование *неравновесных состояний с концентрацией растворённых веществ, превышающей её значение в насыщенном растворе – пересыщенных растворов*. Это связано с тем, что кристаллизация, как любые фазовые переходы I-го рода, требует энергетических затрат на создание новой поверхности при образовании зародышей (кристаллов докритического размера), поэтому иногда процесс кристаллизации требует некоторого пересыщения и может занимать некоторое конечное время. Однако пересыщенные растворы являются неравновесными, их энергия Гиббса больше, чем сумма энергий Гиббса соответствующих количеств насыщенного раствора и кристалличе-

ской фазы, и они неустойчивы: иногда достаточно некоторого внешнего воздействия на систему, чтобы произошло практически мгновенное выпадение осадка (кристаллизация), например, встряхивания сосуда, потирания его стенок стеклянной палочкой и т. п. Наибольший эффект вызывает добавление к пересыщенному раствору *затравок* – мельчайших кристалликов вещества, что обычно вызывает немедленную массовую кристаллизацию.

Следует различать *растворимость* – равновесную величину, и *скорость растворения* – величину кинетическую. **Растворение** – гетерогенный топохимический процесс. Даже хорошо растворимые вещества растворяются с конечной скоростью, которая зависит не только от температуры, но и от размера, огранки и дефектности кристаллов. Растворение может начинаться на дефектах кристалла, часто – на выходах дислокаций на грани, при этом образуются ямки травления определённой геометрии. Скорость растворения различных граней отличается и т. п. Часто растворение происходит в диффузионном режиме и определяется скоростью перемешивания. Однако эти детали относятся уже не к строению и свойствам *растворов*, а к *процессу* растворения – важному, интересному, но выходящему за рамки нашего пособия.

1.1.8. Реальные растворы

Строго формально, любые окружающие нас системы – растворы, потому что содержат, пусть иногда в очень малых количествах, примеси или следы многих компонентов. Воздух – газовый раствор, вода в естественных водоёмах – раствор (в морях и океанах это раствор хлорида натрия и других солей в заметных концентрациях, но и в пресных водоёмах содержатся, пусть в меньших концентрациях, карбонаты и другие соли и органические вещества). Но и вода, которую мы употребляем для питья, не важно, откуда – из водопровода или бутилированную – тоже раствор, просто санитарные нормы ограничивают концентрацию некоторых веществ в этом растворе^{*}. Растворами являются любые металлы, опять же, стандарты и технические условия лишь ограничивают содержание некоторых

^{*} Существует понятие предельно допустимых концентраций, ПДК, для воздуха в жилых и производственных помещениях, воды, пищевой продукции и т. п.

примесей в них. Все содержащиеся в наших организмах биологические жидкости – кровь, лимфа и т. д. – растворы. Даже специально очищаемые медикаменты, материалы для электронной техники, содержат примеси, хотя и в значительно меньшем количестве, чем специально не очищаемые.

Не всегда для описания этих систем применяется растворный подход, а только для решения тех задач, когда это необходимо и оправданно. Так, для питьевой воды допускается содержание солей (не токсичных) до 1 г/л – это суммарная молярная доля растворённых компонентов $\sim 10^{-4}$, т. е. допускается, что на каждые примерно 10 000 молекул воды может присутствовать примесная частица. Но поскольку эти растворённые вещества не влияют на целевое свойство раствора – быть употреблённым для питья*, можно забыть, что это раствор, и рассматривать его как чистую воду. Однако для получения особо чистой воды (например, для микроэлектронной промышленности) содержание некоторых веществ на уровне 10^{-6} г/л, т. е. $\sim 10^{-10}$, или наличие всего одной посторонней частицы на 10 миллиардов молекул воды уже недопустимо, и для разработки и совершенствования технологий очистки и применения такой воды принципиально требуется использование представлений о растворах.

1.2. Концентрация, способы её выражения

Соотношение между количествами растворённых веществ и растворителя выражают разными способами: по массе, по молям, по объёму и др., в зависимости от поставленной задачи и удобства её решения, традиций и т. п. В учебной, научной и справочной литературе употребляются различные способы выражения концентрации, поэтому их необходимо знать, правильно употреблять и уметь пересчитывать одни единицы измерения концентрации в другие. В разделе 1.1 приведено определение *молярной доли*

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i},$$

где x_i – молярная доля i -го компонента, n_i – количество молей i -го компонента в растворе. Домножив молярную долю на 100 %, получим содержание компонента в *молярных процентах, % мол.*:

* По крайней мере так считает современная медицина. ☺

$$x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} 100\% .$$

Именно молярные проценты (или доля) выражают соотношение между количеством частиц (атомов, ионов, молекул) компонентов в растворе. Так, воздух содержит в мол. %: азота – 78; кислорода – 21; аргона – 0,9 и т. д. В среднем из каждых ста молекул 78 азота и т. д. В 10 % мол. растворе спирта в воде 10 из каждых ста молекул – спирт и 90 – вода.

Не менее распространены и важны массовая и молярная концентрации. Массовая – так как измерения количеств компонентов экспериментально проводятся обычно взвешиванием твёрдых компонентов, т. е. по массе. Молярная – так как нормируется на объём раствора, а количества жидкости удобнее измерять по объёму, а не взвешиванием, для чего имеются специальные приёмы, посуда и оборудование (мерная посуда, бюретки и микробюретки, дозаторы и т. п.).

Относительная массовая концентрация (массовая доля) w_i – это процент (или доля) массы i -го растворённого вещества по отношению к массе раствора:

$$w_i(\%) = \frac{m_i}{m} 100\% \text{ или } w_i = \frac{m_i}{m} . \quad (1)$$

Размерность w_i – проценты или доли единицы, но чтобы отличать от молярных и объёмных процентов, указывается «% мас.», например, если в растворе содержится 5 г соли и 45 г воды, то массовая концентрация соли составляет $w_2 = 10\% \text{ мас.}$ или $w_2 = 0,1$, и концентрация растворителя $w_1 = 90\% \text{ мас.}$ Соответственно раствор с концентрацией **20 % мас.** содержит **20 г растворённого вещества в каждых 100 г раствора.** Для растворов, содержащих растворитель и одно растворённое вещество, обычно опускают индекс и говорят о концентрации раствора w , хотя, строго говоря, это некорректно – концентрация характеризует конкретные компоненты раствора.

Молярная концентрация c_i – количество молей i -го вещества в 1 л раствора:

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (2)$$

где n_i – количество молей i -го компонента в растворе, V – объём раствора в литрах. **Размерность молярной концентрации [моль/л].** Количество молей растворённого вещества в 1 л раствора называют **молярностью**, обозначают прописной M ; например, 2 М раствор уксусной кислоты – это раствор с концентрацией уксусной кислоты $c = 2$ моль/л, двухмолярный раствор уксусной кислоты.

Приведём пример пересчёта массовой концентрации в молярную.

Пример. В коммерческом концентрированном растворе соляной кислоты содержится 37 % мас. хлороводорода HCl . Плотность этого раствора ρ равна 1,12 г/см³. Найти молярность раствора.

Так как $m = \rho \times V$, количество молей HCl в 1 л раствора: $n_{\text{HCl}} = (1000 \text{ см}^3 \times 1,12 \text{ г/см}^3) \times 37 \% / (36,5 \text{ г/моль}) \times 100 \% = 11,4$ моль и молярная концентрация хлороводорода $c_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} / V = 11,4$ моль/л.

Ответ: $c_{\text{HCl}} = 11,4$ моль/л.

При приготовлении жидких растворов обычно измеряют не массы, а объёмы компонентов, поэтому удобно пользоваться относительной объёмной концентрацией φ_i , хотя её физический смысл не так ясен, как, например, для молярной концентрации. **Относительная объёмная концентрация определяется как доля (или процент) объёма компонента раствора в его индивидуальном состоянии к объёму раствора**

$$\varphi_i(\%) = \frac{V_i}{\sum_i V_i} 100 \% \quad \text{или} \quad \varphi_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i}.$$

Величина φ_i – безразмерна, как и x_i , и w_i , и для определённости указывают, что это **объёмные проценты, % об.** Именно 40 % об. (при 20 °С, или 40°) составляет концентрация этанола в воде в популярном в России и за её пределами напитке – водке (градус ° в данном случае единица несистемная и используется только для выражения объёмной концентрации спирта в алкогольных напитках). Следует помнить, что при образовании раствора объём не обязан сохраняться! 40 % об. означают, что в 100 частях (пусть для определённости в 100 мл) раствора содержится такой объём спирта, который за-

нимают его 40 частей (мл). Но если смешать 40 мл этанола и 60 мл воды, объём полученного раствора составит не 100 мл, а примерно на 3,5 мл меньше, и объёмная доля спирта окажется не равной 40 %!

Напомним, что объём не изменяется при образовании идеальных растворов. Чем более разбавлен раствор, тем его свойства ближе к свойствам идеального раствора. Критерием, по которому можно судить о сохранении объёма при смешивании для водных растворов, может служить их плотность: если плотность исходных растворов близка к $1,00 \text{ г/см}^3$, то почти наверняка близка к 1 будет плотность полученного раствора, а его объём будет равен объёму исходных смешиваемых растворов.

В химической термодинамике используются моляльность и разбавление (разведение). **Моляльность m_i** – количество молей i -го вещества в 1 000 г растворителя

$$m_i = n_i/m_1.$$

Размерность – [моль растворённого вещества / кг растворителя].

Молярная доля и моляльность связаны соотношением

$$x_i = m_i/(m_i + 1\,000/m_1).$$

Для разбавленных водных растворов, плотность которых близка к плотности воды ($1,00 \text{ г/см}^3$), моляльность и молярность близки.

Разбавление g – количество молей растворителя, приходящееся на 1 моль растворённого вещества

$$g = n_1/n_i.$$

В различных справочных данных по растворимости часто используется **массовая концентрация**

$$S_i = m_i/V_1,$$

где масса растворённого вещества m_i может быть выражена в г или в других единицах, объём растворителя V_1 в л, мл или других единицах.

Встречается и выражение концентрации через отношение массы растворённого вещества к массе растворителя k_i :

$$k_i = m_i/m_1,$$

где m_1 – масса растворителя, причём массу растворённого вещества m_i выражают в г, а для массы растворителя используют величину $m_1 = 100 \text{ г}$.

В табл. 1.4 сведены наиболее важные и распространённые способы выражение концентрации растворённых веществ.

Различные способы выражения концентрации

Наименование	Обозначение	Определение	Размерность
Массовая доля, мас. %	w_i	$w_i(\%) = \frac{m_i}{m} 100 \%$	% или доля 1
Молярная доля, мол. %	x_i	$x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum_i n_i} 100 \%$	% или доля 1
Объёмная доля, об. %	φ_i	$\varphi_i(\%) = \frac{V_i}{\sum_i V_i} 100 \%$	% или доля 1
Молярная концентрация	c_i или [В]	$c_i = \frac{n_i}{V}$	моль/л или М
Моляльность	m_i	$m_i = n_i/m_1$	моль/кг
Разбавление	r	$r = n_1/n_i$	безразм.
Массовая концентрация	нет общепринятого	$S_i = m_i/V$	г/л, г/мл, г/100 мл и др.
Массовое соотношение растворённого в-ва и растворителя	k_i	$k_i = m_i/m_1$	г/г, г/100 г и др.

В табл. m_i – масса растворённого вещества, n_i – количество молей растворённого вещества, n_1 – количество молей растворителя, m – масса раствора, m_1 – масса растворителя, V – объём раствора.

В аналитической химии удобно использовать моль-экв/л. **Нормальная концентрация** – количество эквивалентов данного вещества в 1 л раствора. Нормальную концентрацию выражают в моль-экв/л или г-экв/л (устар., имеется в виду моль эквивалентов). Для записи концентрации таких растворов используют сокращения «н.» или «N». Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв/л серной кислоты (в кислотно-основных процессах), называют децинормальным и записывают как 0,1 н. раствор H_2SO_4 . Поскольку серная кислота содержит два моль-экв. H^+ в одном моле, то этот раствор соответствует 0,05 М раствору (в реакции нейтрализации на 1 моль гидроксид-ионов потребуется 0,5 моль H_2SO_4). И наоборот,

0,1 М раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 – это 0,3 н. раствор. При этом в различных реакциях нормальность одного и того же соединения может быть различной; так, для реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$ молярности и нормальности серной кислоты одинаковы.

Очень малые концентрации (например, примесей, загрязнений в воздухе) выражают в *ppm*, частях на миллион (от англ. *parts per million*).

При приготовлении растворов из других жидких растворов удобно указывать объёмное соотношение исходных растворов, например, царская водка – раствор, приготовленный из растворов концентрированных азотной (65 % мас.) и соляной (36 % мас.) кислот в соотношении 1 : 3.

1.3. Электролитическая диссоциация в растворах

В 1883 г. С. Аррениус открыл явление электропроводности водных растворов кислот и оснований, а позднее выяснилось, что электрический ток проводят и растворы солей. Однако многие растворы не проводят ток при приложении разности потенциалов. **Растворы, не проводящие ток, называют растворами неэлектролитов, а растворы, проводящие ток – растворами электролитов** *.

Откуда в растворе возникают заряженные частицы, необходимые для электропроводности, если они отсутствуют в растворителе? Ответ на этот вопрос был вскоре дан самим Аррениусом и В. Оствальдом в концепции *электролитической диссоциации* (1887), состоящей в том, что при взаимодействии с полярными молекулами растворителя (вода – весьма полярная молекула) ионные кристаллы переходят в раствор в виде сольватированных ионов, а многие полярные молекулы гетеролитически диссоциируют (распадаются) на ионы.

Более полная классификация разделяет электролиты на *сильные* и *слабые*: в растворах *сильных электролитов* растворённые вещества полностью находятся в виде ионов, не содержат раство-

* Реальные неэлектролиты из-за наличия примесей могут обладать незначительной электропроводностью, но на порядки меньшей, чем растворы электролитов. Так, самая чистая вода имеет удельную проводимость 10^{-7} См/см – сравните с 0,3 См/см для 0,01 М серной кислоты.

рѐнных молекул; в растворах *слабых электролитов* содержатся как ионы, так и молекулы растворѐнных веществ.

Разберѐм все варианты процессов равновесий растворѐнных веществ с жидким растворителем $S_{\text{ж}}$ в виде химических уравнений. Рассмотрим три примера: растворение в воде неполярных молекул A , полярных молекул AB и ионного твѐрого вещества $M X$.

1.3.1. Неэлектролиты

Неполярные молекулы переходят в раствор в форме нейтральных молекул,



здесь *индекс «р.»* означает «**растворѐнный**» (используется также «*solv.*» – сольватированный) и указывает, что состояние компонента A в растворе отличается от его состояния в виде индивидуального компонента. **В растворах неэлектролитов содержатся только нейтральные молекулы растворителя и растворѐнных веществ и не содержится ионов.**

Рассмотрим отдельно варианты недиссоциированных газообразного, жидкого и твѐрого растворѐнного вещества.

1) Пусть для определённости A – газ, а $S_{\text{ж}}$ – вода. Тогда равновесие выражается как



В выражение для константы равновесия не входит растворитель $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ – это фаза постоянного состава:

$$K = [A]/p_A. \quad (1.3.1)$$

Здесь K – константа равновесия, p_A – парциальное давление A , $[A]$ – равновесная концентрация газа (концентрация насыщенного при парциальном давлении p_A). Разумеется, можно сказать и наоборот: p_A – равновесное парциальное давление A над его насыщенным раствором с концентрацией $[A]$.

Чем выше давление газа над растворителем – тем больше концентрация насыщенного раствора. Именно из-за этого повышается концентрация растворѐнных газов (азота и кислорода, если дышать воздухом) при погружениях на глубину у аквалангистов – кровь находится в равновесии с воздухом, поглощая из него кислород при дыхании и разнося по всем потребителям в организме. Чем глубже погружение – тем выше давление, тем выше концентрация растворѐнных газов в крови. При слишком быстром всплытии давление

резко уменьшается, уменьшается растворимость газов и вырывающиеся микропузырьки могут нанести повреждения – «вскипание» крови, кессонная болезнь (подобно резкому открыванию бутылки с газированными напитками, которые газируют при давлении CO_2 больше атмосферного). Поэтому после длительного пребывания на глубине всплытие в легководолазных костюмах проводится медленно и постепенно, чтобы удаление газов из крови проходило без образования пузырьков.

Растворимость недиссоциированных газов в воде очень мала, так как взаимодействие между растворёнными неполярными молекулами газа и молекулами H_2O ван-дер-ваальсовое, причём только индукционное и дисперсионное. Поскольку такие взаимодействия пропорциональны поляризуемости частиц, пропорциональной объёму, то наименьшей растворимостью обладают газы с малыми размерами молекул – He , H_2 , N_2 , O_2 . Так, растворимость кислорода в воде при н. у. (0°C , 1 атм) составляет 0,0022 моль/л или 0,007 % мас. (но и такую ничтожную концентрацию умудряются использовать для дыхания живущие в воде рыбы ☺). Растворимость полярных диссоциирующих веществ на порядки выше – сероводорода примерно на два, хлороводорода на четыре порядка.

Зависимость растворимости от температуры определяется зависимостью от T константы равновесия

$$K = ([A]/c^\circ) / (p_A/p^\circ) = \exp(-\Delta_{\text{раств.}}G^\circ/RT),$$

где $\Delta_{\text{раств.}}G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса процесса растворения, $\Delta_{\text{раств.}}G^\circ = \Delta_{\text{раств.}}H^\circ - T\Delta_{\text{раств.}}S^\circ$. Здесь $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{раств.}}S^\circ$ – стандартные энтальпия и энтропия растворения соответственно. При использовании в качестве стандартного состояния для газов $p^\circ = 1 \text{ бар} \approx 1 \text{ атм}$ и для растворённых веществ концентрации $c^\circ = 1 \text{ моль/л}$ численно равные 1 знаменатели опускают:

$$K = [A]/p_A.$$

Поэтому все расчёты с использованием констант равновесия следует проводить с использованием величин концентраций в моль/л, а давлений – в бар $\approx$ атм.

При растворении газов в жидкостях энтропия уменьшается, следовательно, энтальпия должна также уменьшаться (экзоэффект). Поэтому растворимость газов в жидкостях уменьшается при нагревании.

2) Рассмотрим растворение недиссоциированной жидкости A в воде. Уравнение равновесия $A_{\text{ж.}}$ с раствором

$$A_{\text{ж.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}} = A_{\text{в.}}$$

Поскольку параметры фаз постоянного состава $A_{\text{ж.}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}}$ не входят в выражение для константы равновесия (её активность равна 1), то

$$K = [A]/c^\circ.$$

Численно равную 1 величину $c^\circ = 1$ моль/л обычно опускают,

$$K = [A],$$

но следует помнить, что выражать концентрацию следует именно в моль/л.

3) Замена жидкого компонента на твёрдый не приводит к изменению вида зависимости константы равновесия от равновесной концентрации. Для процесса $A_{\text{тв.}} = A_{\text{в.}}$

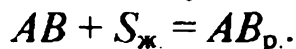
$$K = [A].$$

Поскольку при растворении твёрдых веществ в жидкостях чаще наблюдается увеличение энтропии и уменьшение энтальпии (эндоэффект), для большинства твёрдых веществ растворимость в жидкостях с ростом температуры растёт.

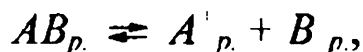
Таким образом растворяются неполярные вещества в неполярных органических жидкостях. В воде без диссоциации растворяются $\text{O}_{2\text{газ.}}$, $\text{CH}_4\text{газ.}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{ж.}}$, ацетон_{ж.}, сахароза_{тв.}, $\text{I}_{2\text{тв.}}$ и другие неполярные и малополярные вещества.

1.3.2. Слабые электролиты

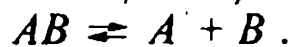
При растворении большинства полярных молекул AB (пусть B имеет большую электроотрицательность, чем A) первая стадия такая же, как в первом случае – молекулы переходят в раствор:



Отличие состоит в последующей стадии электролитической диссоциации:

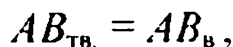
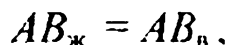
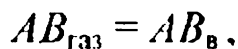


или сокращённо



В случае слабых электролитов диссоциация неполная, часть молекул находится в диссоциированной форме, в виде ионов A^+ и B^- , часть остаётся в недиссоциированной нейтральной форме AB . Мы специально используем здесь и далее символ обратимого протекания процесса $\rightleftharpoons$ для того, чтобы подчеркнуть неполноту диссоциации и совместное присутствие в растворах *слабых электролитов* как ионов, так и нейтральных молекул.

Рассмотрим подробнее равновесия в водном растворе слабого электролита AB в приближении идеальных растворов. Для газообразного, жидкого и твёрдого вещества AB первая стадия – растворение:



и выражения для констант равновесия

$$K_{\text{раств}} = [AB]/p_{AB}$$

для растворения газа, а для растворения конденсированного AB

$$K_{\text{раств}} = [AB].$$

Но в отличие от растворов неэлектролитов, здесь имеется вторая стадия – электролитической диссоциации, одинаковая для любых агрегатных состояний растворённого компонента:



Константа равновесия между растворёнными молекулами (сольватами) и растворёнными ионами (также сольватированными)

$$K_{\text{дис.}} = ([A^+][B^-])/[AB_{\text{в}}]$$

называется *константой диссоциации*. Обычно индексы опускают:

$$K_{\text{дис}} = [A^+][B^-]/[AB].$$

Естественно, что для констант растворения и диссоциации, как и для любых констант равновесия, выполняются соотношения

$$K_{\text{раств}} = \exp(-\Delta_{\text{раств}} G^\circ/RT),$$

$$K_{\text{дис}} = \exp(-\Delta_{\text{дис}} G^\circ/RT).$$

В растворе присутствуют как нейтральные недиссоциированные молекулы, так и ионы, и *общая (аналитическая) концентрация* компонента AB в растворе из условий материального баланса по A и по B

$$[AB] + [A^+] = c_0(AB) = [AB] + [B^-],$$

где $c_0(AB)$ – начальная концентрация растворённого вещества AB , а квадратными скобками, как обычно, обозначены равновесные концентрации соответствующих частиц.

Важная характеристика способности электролита к электролитической диссоциации – *степень диссоциации α* , равная доле продиссоциировавших исходных частиц $N_{\text{дис.}}$:

$$\alpha = N_{\text{дис.}}/N_0 = c_{\text{дис.}}/c_0,$$

где N_0 – количество исходных частиц, $c_{\text{дис.}}$ и c_0 – концентрации продиссоциировавших и исходных частиц. Степень диссоциации выражается в долях единицы (от 0 до 1) или в процентах (от 0 до 100 %).

Величины констант диссоциации для многих веществ известны. Зная начальную концентрацию и значение $K_{\text{дис.}}$, нетрудно рассчитать концентрации ионов и недиссоциированных молекул и степень диссоциации.

Пример. Рассчитать концентрации всех частиц и степень диссоциации 0,20 М раствора иодноватой кислоты HIO_3 , если известна её константа диссоциации $K_{\text{дис.}} = 0,17$.

Решение. Рассмотрение любых равновесий в растворах следует начинать с записи соответствующих процессов, и только затем переходить к записи соответствующих выражений для констант равновесия, уравнений материального баланса и т. п. Уравнение процесса, начальные концентрации всех компонентов, их изменения вследствие процесса и равновесные концентрации удобно представлять в виде следующей таблицы:

	HIO_3	$=$	H^+	$+$	IO_3^-
Начальные концентрации c_0	0,2		-		-
Изменение c_0	$-x$		x		x
Равновесные концентрации	$0,2 - x$		x		x

Слабый электролит существует в растворе как в форме исходных, не продиссоциировавших молекул HIO_3 , так и ионов H^+ и IO_3^- . Так как из молекулы получается два иона (пара катион + анион), $c_0 = [\text{HIO}_3] + [\text{IO}_3^-]$. Обозначим за x [моль/л] равновесную концентрацию $[\text{H}^+] = [\text{IO}_3^-] = x$. Тогда $[\text{HIO}_3] = 0,2 - x$.

Подставив равновесные концентрации в выражение для константы диссоциации, получим уравнение (в данном случае квадратное) относительно x :

$$K_{\text{дис.}} = [\text{H}^+][\text{IO}_3^-]/[\text{HIO}_3] = x^2/(0,2 - x) = 0,17.$$

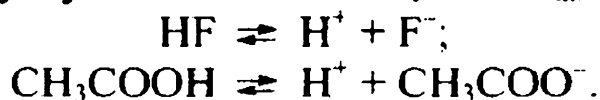
Получаем $x = [\text{H}^+] = [\text{IO}_3^-] = 0,118$ моль/л. Второй, отрицательный корень квадратного уравнения, не удовлетворяет условиям задачи. Поскольку исходные данные приведены с двумя значащими цифрами, нет смысла приводить ответ с большей точностью – округляем его до 0,12 моль/л. Концентрация недиссоциированных молекул $[\text{HIO}_3] = 0,2 - x = 0,080$ моль/л. Степень диссоциации $\alpha = N_{\text{дис.}}/N_0 =$

* Можно использовать и выражение $c_0 = [\text{HIO}_3] + [\text{H}^+]$, но как будет показано далее, для водных растворов в некоторых случаях использование концентрации протонов $[\text{H}^+]$ может вызвать затруднения, и рекомендуется для уравнений материального баланса пользоваться концентрациями анионов.

$= [\text{IO}_3^-]/c_0 = 0,12/0,20 = 0,60 = 60\%$, т. е. из каждых 100 молекул в 0,2 М растворе HIO_3 диссоциировали 60 (соответственно имеется 60 пар ионов H^+ и IO_3^-) и 40 остаются в недиссоциированной нейтральной форме.

Ответ: $[\text{H}^+] = [\text{IO}_3^-] = 0,12$ моль/л; $[\text{HIO}_3] = 0,080$ моль/л; $\alpha = 0,60$.

Примеры слабых электролитов: плавиковая кислота (раствор $\text{HF}_{\text{газ}}$ в воде), уксусная кислота $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}$:



1.3.3. Сильные электролиты

В случае сильного электролита, ионного соединения MX , растворённые частицы присутствуют в растворе только в виде сольватированных ионов $\text{M}^+_{\text{р.}}$ и $\text{X}^-_{\text{р.}}$. Электролитическая диссоциация полная, чтобы подчеркнуть полноту её протекания, будем использовать одностороннюю стрелку:

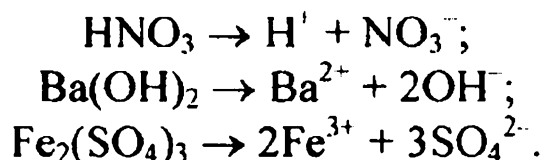


или без индексов



Важно усвоить, что в растворах **сильных электролитов** присутствуют только ионы и нет нейтральных молекул.

Примерами диссоциации сильных электролитов в воде могут служить азотная кислота, твёрдые гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и соль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Сильными электролитами в водных растворах являются все соли (исключая ковалентные соединения ртути (+1) и (+2)), **сильные кислоты и основания** (см. далее раздел 2.2.2.1).

В растворе сильного электролита диссоциация полная и необратимая, поэтому нет отдельных стадий растворения и диссоциации; равновесие между твёрдым MX и его водным раствором можно выразить одним уравнением:



Константа равновесия K_L (или в ранней литературе ПР) между твёрдым сильным электролитом и его насыщенным раствором, если этот раствор разбавленный и его можно считать

идеальным, выражается для соединения, диссоциирующего на два иона, как произведение концентраций катиона и аниона, и потому получила название *произведение растворимости*:

$$K_L = [M^+_{\text{в}}][X^-_{\text{в}}]^*$$

Константу диссоциации сильного электролита можно считать стремящейся к бесконечности, $K_{\text{дис}} \rightarrow \infty$, а степень диссоциации стремящейся к единице или равной ей, $\alpha \rightarrow 1$.

Равновесные концентрации ионов соответствуют начальной концентрации: в 0,3 М растворе K_2SO_4 $[K^+] = 0,6$ моль/л, $[SO_4^{2-}] = 0,3$ моль/л.

Подробнее растворимость твёрдых электролитов рассмотрена в главе 3.

Обобщим в таблице 1.5 главные сведения о растворах электролитов.

Таблица 1.5

Электролиты и неэлектролиты

Свойство	Неэлектролит	Электролит	
		слабый	сильный
Проводимость	Нет	есть	
Растворённые частицы	Нейтральные молекулы	Молекулы + ионы	Только ионы
α	$\alpha = 0$	$0 < \alpha < 1$	$\alpha \rightarrow 1$
$K_{\text{дис}}$	Нет	$0 < K_{\text{дис}} < \infty$	$K_{\text{дис}} \rightarrow \infty$

Иногда выделяют средние электролиты, степень диссоциации которых составляет $\alpha \geq 0,1$, но нам представляется это излишним, так как они не имеют принципиальных отличий от слабых.

1.4. Коллигативные свойства растворов

Коллигативными называют такие свойства растворов, которые зависят только от концентрации растворённых веществ и не зависят от их природы. К таким свойствам относятся изменения равновесного давления пара над раствором, температур кипения и замерзания растворов, а также явление возникновения осмотического давления на границе растворов разной концентрации,

* Если MX – хорошо растворимое соединение и его насыщенный раствор нельзя считать идеальным, $K_L = a_{M^+} \cdot a_{X^-} \neq [M^+_{\text{в}}] \cdot [X^-_{\text{в}}]$.

разделённых полупроницаемой (проницаемой только для растворителя или растворённого вещества) мембраной.

1.4.1. Давление пара над идеальным раствором (закон Рауля)

В 1887 г. французский физикохимик М. Рауль обнаружил, что **давление пара летучего растворителя над раствором нелетучего вещества прямо пропорционально молярной доле растворителя**. Позднее эта формулировка (иногда её называют первым законом Рауля) была обобщена и уточнена: для идеальных растворов

$$p_i = p_i^0 x_i,$$

где p_i – парциальное равновесное давление i -го (включая растворитель) растворённого вещества над раствором, p_i^0 – его равновесное давление в индивидуальном состоянии, x_i – его молярная доля в растворе. Для бинарного раствора летучих веществ суммарное равновесное давление над раствором складывается из парциальных давлений, $p = p_1 + p_2$. Зависимости общего и парциальных равновесных давлений для такого раствора приведены на рис. 1.7 и представляют собой прямые. Однако такие зависимости характерны не для всех растворов, а только для идеальных растворов. В общем случае зависимости равновесных давлений от концентрации представляют собой выпуклые или вогнутые кривые.

Если один из компонентов бинарного раствора нелетучий (например, соль – вода), то общее давление создаётся только растворителем, и оно уменьшается с увеличением концентрации раствора. Для идеальных растворов это уменьшение прямо пропорционально молярной доле растворённого вещества x_2 (так как $x_2 = 1 - x_1 = 1 - (p_1/p_1^0)$) и

$$x_2 = (p_1^0 - p_1)/p_1^0 = \Delta p_1^0/p_1^0.$$

Так как молярная доля однозначно связана с молярной массой,

$$x_2 = (m_2/M_2)/(m_1/M_1 + m_2/M_2) = 1 - (m_1/M_1)/(m_1/M_1 + m_2/M_2),$$

измерение давления пара над раствором позволяет определить молярную массу растворённого вещества (если известна молярная

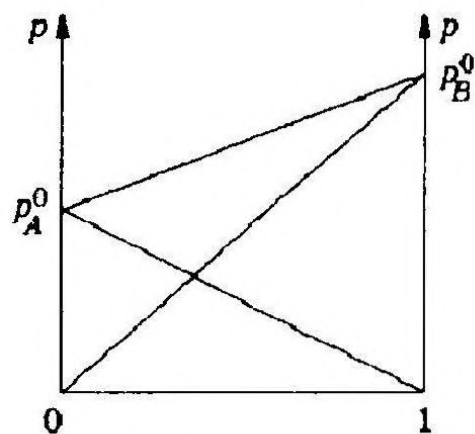


Рис. 1.7. Зависимость давления пара идеального раствора от его состава (в молярных долях) для бинарного раствора веществ А и В

масса растворителя M_1). Молярные массы многих веществ были определены таким способом.

Пример. Определить молярную массу нелетучего вещества Y, если давление пара бензола над раствором, содержащим 13,8 г Y в 58,5 г бензола равно 69,1 мм. рт. ст. при 20° С.

Решение. Из справочных данных равновесное давление бензола при 20° С $p_1^0 = 74,7$ мм. рт. ст. Молярная доля Y $x_2 = 5,6/74,7 = 0,075$; количество молей Y $n_2 = n_1 x_2 / (1 - x_2) = 0,75 \cdot 0,075 / 0,925 = 0,0608$. Отсюда $M_2 = m_2 / n_2 = 227$ [г/моль].

Из выполнения закона Рауля однозначно следует, что выполняется зависимость химического потенциала от состава для идеального раствора, $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$, и наоборот. Поэтому нередко встречается такое определение: **идеальные растворы** – такие, для которых выполняется закон Рауля.

1.4.2. Давление пара над раствором газа (закон Генри)

Растворение в жидкости нелетучих веществ приводит к уменьшению равновесного давления над раствором по сравнению с равновесным давлением над растворителем в его индивидуальном состоянии. Растворение в жидкости более летучих газов, наоборот, приводит к повышению равновесного давления над раствором. Задолго до Рауля, в 1802 г., английский физикохимик Генри установил, что **растворимость газа c_2 при заданной температуре пропорциональна его давлению p_2 над раствором,**

$$c_2 = K \cdot p_2.$$

Теперь очевидно, что закон Генри – частный случай закона Рауля, и его современная формулировка такова: **при постоянной температуре парциальное давление p_i i -го растворенного вещества над его предельно разбавленным раствором пропорционально его молярной доле x_i , $p_i = K_{iГ} x_i$, где $K_{iГ}$ – постоянная Генри для вещества i .**

Закон Генри выполняется только при малых концентрациях растворённых газов и для малых давлений, т. е. только для идеальных растворов. Из термодинамики постоянная Генри – константа равновесия между растворённым в жидкости веществом В и его газовой фазой

$$B_p = B_{\text{газ}}.$$

Тогда константа равновесия K

$$K = (p_B / p^0) / (c_B / c^0),$$

где p_B и c_B – соответственно равновесные парциальное давление и концентрация в растворе вещества В, $p^\circ = 1$ бар и $c^\circ = 1$ моль/л – стандартные давление и концентрация. В такой версии постоянная Генри будет безразмерной – как и любая константа равновесия.

Таблица 1.6

Уравнение	$c_2 = K_{Г,рф} p_2$	$p_2 = K_{Г,рх} c_2$	$p_2 = K_{Г,рх} x_2$	$x_2 = K_{Г,хр} p_2$	$c_2 = K_{Г,хс} c_{2г}$
Размерность $K_{Г}$	моль/л·атм	л·атм/моль	атм	л/атм	моль/л·моль _г

Однако исторически сложилось, что закон Генри применяют в разных формулировках, и поэтому константа пропорциональности между равновесным парциальным давлением и концентрацией растворённого вещества имеет разный смысл, размерность и численную величину. Некоторые способы представления постоянной Генри приведены в табл. 1.6, но встречаются и иные, например, в Па или мм. рт. ст.

Различные формы выражения константы Генри могут быть легко пересчитаны друг в друга, например, $K_{Г,рх} = 1/K_{Г,хр}$ или $K_{Г,рф} = K_{Г,хс}/RT$, где T – температура, $R = 0,082$ л·атм/моль – универсальная газовая постоянная (именно 0,082, так как используются атм и моль/л).

Рассмотрим применение закона Генри на конкретных примерах.

Пример 1. Определить, при каком давлении растворимость в воде CO_2 при 25 °С составит 0,01 моль/л.

Решение. Из данных английской википедии en.wikipedia.org/wiki выберем наиболее удобную размерность константы Генри для нашей задачи: 29,4 л атм/моль. Тогда $p_2 = K_{Г,рх} \cdot c_2 = 0,294$ атм.

Пример 2. Определить растворимость в воде атмосферного азота при ст. у. в молярных долях, моль/л и % мас.

Решение. Объёмная (и молярная) доля азота в атмосфере 0,78, давление при н. у. 0,78 атм. Из данных английской википедии en.wikipedia.org/wiki можно выбрать наиболее удобные размерности константы Генри для нашей задачи для азота при 25 °С, но мы ограничимся значением $9,08 \cdot 10^4$ атм, чтобы показать пересчёты разных единиц концентраций. Из закона Генри (с учётом размерности нашей константы) $x_2 = p_2/K_{Г,рх} = 8,6 \cdot 10^{-6}$. В других единицах: $c_2 = n_2/V = x_2 n_1(1 - x_2)/1 \text{ л} = 4,78 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($n_1 = 55,6$ моль/л

– количество молей воды в 1 л раствора); $w_2 = m_2 / 1\,000\text{ г} = (4,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 28 \text{ г/моль}) / 1\,000\text{ г} = 1,33 \cdot 10^{-5} = 1,33 \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$

(Ответ: $x_2 = 8,6 \cdot 10^{-6}$; $c_2 = 4,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $w_2 = 1,33 \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$

1.4.3. Температура кипения раствора (эбулиоскопия)

Насколько температура кипения раствора отличается от температуры кипения растворителя в индивидуальном состоянии? Кипение – это равновесие между жидкостью и её паром, $A_{\text{ж}} = A_{\text{газ}}$, при этом давление пара равно внешнему (при кипении «на воздухе» – 1 атм). Константа равновесия этого процесса выражается через равновесное давление пара p_A^0 как

$$K = (p_A^0 / p^\circ).$$

Так как стандартное давление $p^\circ = 1 \text{ бар} \approx 1 \text{ атм.}$ его не указывают:

$$K = p_A^0 [\text{атм}] = \exp(-\Delta_{\text{исп}} G^\circ / RT),$$

здесь $\Delta_{\text{исп}} G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса испарения А.

По закону Рауля равновесное давление над раствором $p_A = x_A p_A^0$ и всегда ниже, чем равновесное давление над индивидуальным растворителем p_A^0 . Учитывая приведённую выше зависимость давления пара от температуры, понятно, что температура кипения растворов нелетучих веществ будет всегда выше, чем температура кипения растворителя T_1^0 (рис. 1.8).

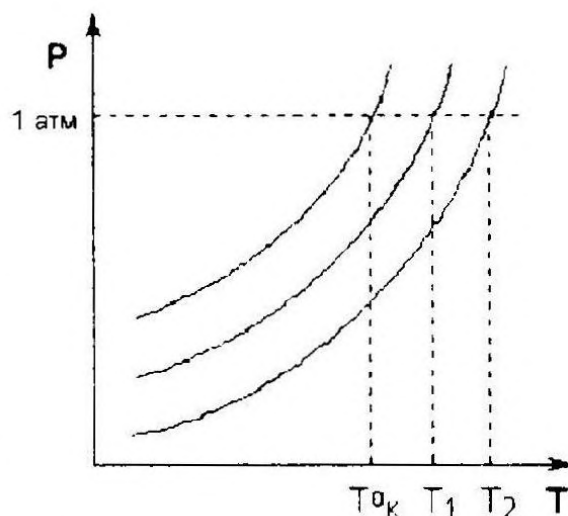


Рис. 1.8. Зависимость давления пара растворителя от состава раствора и изменение температуры кипения (T_1^0 – температура кипения растворителя; T_1 и T_2 – температуры кипения растворов с меньшей и большей концентрацией соответственно)

Исходя из температурной зависимости равновесного давления пара над раствором и закона Рауля, можно с помощью несложных математических выкладок (оставляем их читателю в качестве упражнения) показать, что **повышение температуры кипения раствора относительно индивидуального растворителя $\Delta T_{\text{к}} = T - T_1^0$ равно**

$$\Delta T_{\text{к}} = [R(T_1^0)^2 x_2] / \Delta_{\text{исп}} H^\circ,$$

где x_2 – молярная доля нелетучего растворённого вещества (для раствора, содержащего более одного растворённого вещества, нужно брать сумму их молярных долей), T_1^0 – температура кипения рас-

творителя в индивидуальном состоянии, $\Delta_{\text{исп}} H^\circ$ – стандартная энтальпия испарения растворителя. Для сокращения записей вводят эбулиоскопическую константу E ,

$$E = [R(T_1^0)^2 M_1] / 1000 \Delta_{\text{исп}} H^\circ.$$

Здесь M_1 – молярная масса растворителя. Размерность E [К].

Для не слишком концентрированных растворов, $c \leq 1$ моль/л, и

$$\Delta T_k = E m_2,$$

где m_2 – моляльность растворённого вещества. Приведённые формулы для повышения температуры ΔT_k справедливы только для идеальных растворов. Для разбавленных растворов, плотность которых близка к 1 г/см³,

$$\Delta T_k \approx E c_2,$$

где c_2 – молярность растворённого вещества.

Величины некоторых эбулиоскопических констант, в К: вода – 0,513; бензол – 2,5; уксусная кислота – 3,1.

Исторически понижение температуры кипения растворов нелетучих веществ было обнаружено экспериментально Ф. Раулем в конце XIX в. и легло в основу эбулиоскопии. **Эбулиоскопия** (от лат. *ebulio* – вскипаю и греч. *σκοπέω* – смотрю) – метод исследования, позволяющий определять молярную массу растворённого вещества и особенности его диссоциации по измерению повышения температуры кипения растворов нелетучих веществ по сравнению с температурой кипения индивидуального растворителя. Например, при помощи эбулиоскопии можно определить количество ионов, на которые диссоциирует сильный электролит, или степень диссоциации слабого электролита.

Для электролитов в концентрацию растворённых веществ следует включать все растворённые частицы, заряженные и незаряженные. Например, для 0,02 М раствора NaCl $c_2 = [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] = 0,04$ моль/л; для 0,01 М раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $c_2 = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{SO}_4^{2-}] = 0,05$ моль/л. Для рассмотренного в разд. 1.3.2 примера слабого электролита, 0,2 М HIO_3 , степень диссоциации $\alpha = 0,6$, и в растворе имеются ионы и недиссоциированные молекулы кислоты, суммарная концентрация растворённых частиц $c_2 = c_0(1 + \alpha) = 0,32$ моль/л. Для учёта диссоциации электролитов удобно ввести **изотонический коэффициент i** , равный отношению суммарной концентрации растворённых c_2 частиц к начальной c_0 :

$$i = c_2 / c_0.$$

Тогда

$$\Delta T_k = iEm_2 \approx iEc_2.$$

Для неэлектролитов $i = 1$, для электролитов всегда $i > 1$.

Пример. Определить, является ли сильным электролитом в растворе уксусной кислоты нелетучая соль MX_3 , если температура кипения её раствора с концентрацией 0,2 моль/кг равна 120,6 °С.

Решение. Из справочных данных температура кипения уксусной кислоты 118,1 °С; тогда $i = 2,5/3,1 \cdot 0,2 = 4,03$ – что соответствует полной диссоциации $MX_3 \rightarrow M^{3+} + 3X^-$ на четыре иона; MX_3 – сильный электролит в уксусной кислоте.

Эбулиоскопия требует очень точных определений температур кипения T_k , желательно – до сотых долей градуса. Но кинетика кипения часто приводит к перегреву (кипение начинается при температуре выше равновесной), испарение при кипении приводит к изменению концентрации, что вносит свои погрешности в определение T_k . Поэтому эбулиоскопия, сыграв свою историческую роль на определённом этапе развития химии, получила меньшее распространение, чем рассматриваемая ниже криоскопия.

1.4.4. Температура замерзания раствора (криоскопия)

По закону Рауля давление пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем в индивидуальном состоянии, и снижается с ростом концентрации растворённого вещества. Из термодинамики при равновесии в точке замерзания (корректнее говорить о точке плавления) раствора давление пара над твердой фазой должно быть равно давлению пара над жидкостью. Если при замерзании раствора выделяется чистый растворитель, то давление пара над *жидким* раствором должно быть равно давлению пара над *твёрдым* индивидуальным растворителем. Следовательно, соответствующее температуре замерзания равновесие для раствора будет устанавливаться при меньших температурах, чем для чистого растворителя.

Опуская выкладки, получим для *изменения температуры замерзания* $\Delta T_{пл.}$ для идеальных растворов выражение:

$$\Delta T_{пл.} = -[R(T_{пл.}^0)^2 x_2] / \Delta_{пл.} H^\circ,$$

где x_2 – молярная доля нелетучего растворённого вещества (для раствора, содержащего более одного растворённого вещества, нужно брать сумму их молярных долей), $T_{пл.}^0$ – температура плавления (она же и замерзания) растворителя в индивидуальном состоянии,

$\Delta_{\text{пл.}}H^\circ$ – стандартная энтальпия плавления растворителя. Знак «минус» показывает, что температура замерзания раствора ниже, чем растворителя.

Аналогично эбулиоскопической вводят криоскопическую константу $K_{\text{кр}}$:

$$K_{\text{кр}} = [R(T_{1\text{пл.}}^0)^2 M_1] / 1000 \Delta_{\text{пл.}}H^\circ,$$

где M_1 – молярная масса растворителя.

Аналогично предыдущему разделу.

$$\Delta T_{\text{пл.}} = -i K_{\text{кр.}} m_2 \approx -i K_{\text{кр.}} c_2.$$

Для воды $K_{\text{кр.}}$ (в К) равна 1,84, для бензола – 5,10, для уксусной кислоты – 3,90, для железа – 110 К.

Криоскопия (от греч. *κρύο* – холод и *σκοπέω* – смотрю) – метод исследования, позволяющий по измерению понижения температуры плавления (замерзания) растворов нелетучих веществ по сравнению с температурой плавления индивидуального растворителя определять молярную массу растворённого вещества и особенности его диссоциации. Методы криоскопии и эбулиоскопии были предложены Ф. Раулем, и иногда изменение температур кипения и замерзания растворов нелетучих веществ называют вторым законом Рауля. Эти методы позволили определить молекулярные массы многих веществ и константы диссоциации электролитов.

1.4.5. Осмотическое давление

Осмоз (от греч. *ὄσμος* – толчок, давление) – процесс односторонней диффузии через полупроницаемую (проницаемую только для молекул растворителя или наоборот, только для растворённых частиц) мембрану молекул растворителя в сторону большей концентрации растворённого вещества из объёма с меньшей концентрацией. Явление осмоса приводит к возникновению осмотического давления (рис. 1.9). Осмос – следствие стремления системы к равновесию: концентрации по разные стороны мембраны стремятся выровняться, и в итоге, при равновесии, выравниваются.

Осмоз открыт в 1748 г. Ж.-А. Нолле, заметившим, что при погружении в воду стеклянной трубки, закрытой с конца, погружённого в воду полупроницаемой перегородкой и заполненной раствором сахара, происходит увеличение объёма раствора в трубке – его уровень поднимается, что говорит о возникновении давления. Сис-

тематические исследования осмоса начались только спустя столетие после его открытия.

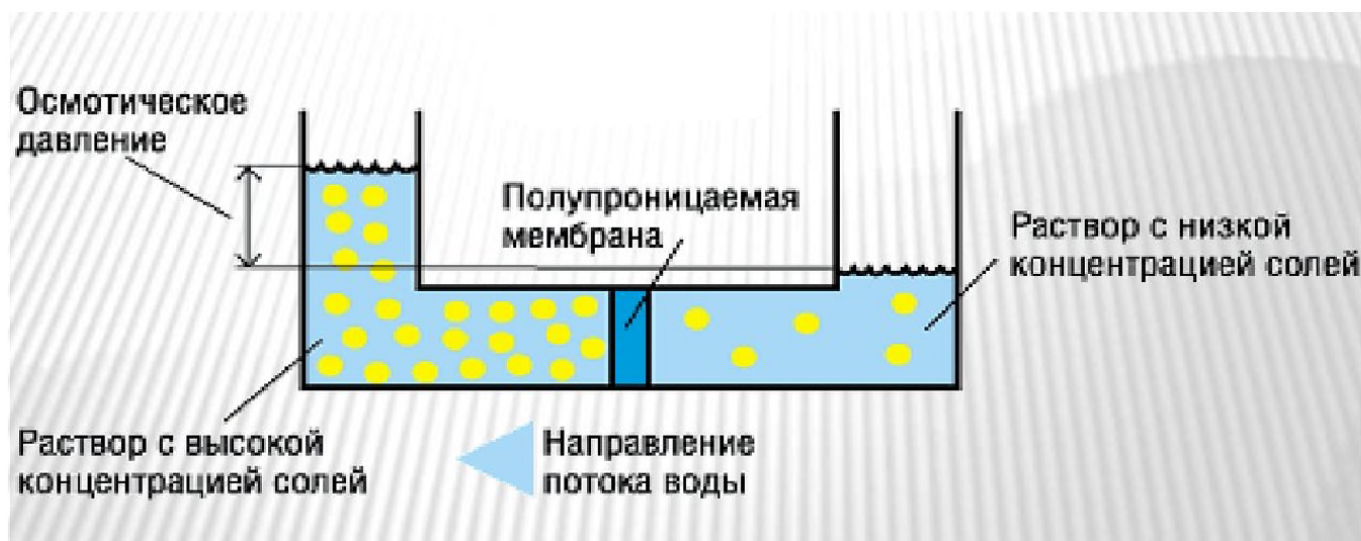


Рис. 1.9. Схема наблюдения осмотического давления

Я. Х. Вант-Гофф (1887) показал, что **осмотическое давление для разбавленных растворов подчиняется уравнению**

$$\Pi_{\text{осм.}} = c_{\Sigma}RT,$$

где c_{Σ} – суммарная концентрация растворённых веществ в растворе. По форме это уравнение совпадает с уравнением состояния идеального газа, отражая сходство между идеальными газами и растворами, и может быть выведено из термодинамических соображений – из условия равенства химических потенциалов как растворителя, так и растворённых веществ по обе стороны мембраны при равновесии.

Для электролитов можно переписать формулу для $\Pi_{\text{осм.}}$ как

$$\Pi_{\text{осм.}} = ic_0RT,$$

где i – изотонический коэффициент. Естественно, величина i одинакова для раствора конкретного вещества при данной начальной концентрации и для повышения температуры кипения, и для понижения температуры плавления, и для осмотического давления – в этом и состоит *коллигативность* (независимость от природы растворённых веществ) этих свойств.

Как и криоскопия с эбулиоскопией, осмос сыграл большую роль при изучении электролитической диссоциации. В отличие от первых, осмос и в настоящее время используется для определения молярных характеристик полимеров, концентрировании растворов, исследования разнообразных биологических структур.

Осмос критически важен во многих природных процессах и жизнедеятельности разных организмов. Мембрана, окружающая

клетку крови, проницаема лишь для молекул воды, кислорода, некоторых из растворённых в крови питательных веществ и продуктов клеточной жизнедеятельности; для крупных белковых молекул, находящихся в растворённом состоянии внутри клетки, она непроницаема. Поэтому белки, столь важные для биологических процессов, остаются внутри клетки.

Так, осмотическое давление крови у человека составляет в норме примерно 8 атм. При уменьшении в организме количества воды возникает чувство жажды, утоление которой восстанавливает водно-солевое равновесие и осмотическое давление крови.

Клетки растений используют осмос также для увеличения объёма вакуоли, чтобы она распирала стенки клетки. Клетки растений делают это путём запасания сахарозы. Увеличивая или уменьшая концентрацию сахарозы в цитоплазме, клетки могут регулировать осмос. За счёт этого повышается упругость растения в целом. Благодаря этим изменениям происходят многие движения растений (например, движения усов гороха и других лазающих растений).

От осмотического давления зависит сосущая сила клетки, достигающая у некоторых семян 400 атм при очень низкой окружающей влажности, практически в почти сухой внешней среде, что обеспечивает необходимое для прорастания поглощение воды даже из относительно сухой почвы. Благодаря осмотическому давлению происходит подъём воды для питания растений, достигающий сотен метров для эвкалиптов. Приведённый список примеров проявления осмоса в биологических процессах далеко не полный.

На явлении осмоса основана глубокая промышленная очистка воды. В медицине применяется диализ – способ очистки полимеров и коллоидных систем от низкомолекулярных примесей, основанный на осмосе с использованием специальных мембран, проницаемых не только для растворителя, но и для некоторых растворённых веществ.

Пример. Осмотическое давление 0,100 М раствора кислоты НА при $T = 298\text{ К}$ равно 2,93 атм. Определить её константу кислотности.

Решение. Из закона Оствальда (или непосредственно из определения K_a) $K_a = c_0 \alpha^2 / (1 - \alpha)$. Величину α найдём из осмотического давления:

$$c_{\Sigma} = [\text{HA}] + [\text{H}^+] + [\text{A}^-] = c_0(1 + \alpha) = 2,93 / 0,082 \cdot 298 = 0,120 \text{ моль/л};$$

$$\alpha = 0,20; K_a = 0,100(0,20)^2 / 0,80 = 0,005.$$

Ответ: $K_a = 0,005$.

Вопросы для самопроверки

К разделу 1.1.

1. Что такое раствор? Чем он отличается от однокомпонентной системы? От гетерогенной системы?

2. Что такое фаза? Приведите примеры гомо- и гетерофазных систем. Может ли газофазная система быть гетерогенной?

3. Что такое растворитель?

4. Приведите примеры растворов, в которых растворитель жидкий, а растворённые вещества: а) газ; б) жидкость; в) твёрдое вещество.

5. Что такое сольватация? Сольватная оболочка? Существует ли сольватация в газовых растворах?

6. Почему раствор цинка в серной кислоте никак не может обладать металлическими свойствами, тогда как раствор золота в ртути ими обладает?

7. Вспомните понятия энтальпии, энтропии, энергии Гиббса.

8. Вспомните понятия энергии Гиббса образования вещества и энергии Гиббса реакции (процесса).

9. К какому процессу относится энергия Гиббса смешения?

10. Возможно ли самопроизвольное разделение воздуха в помещении на область с индивидуальными азотом и кислородом? Почему?

11. Азот легче кислорода. Почему не происходит накопления кислорода внизу?

12. Определите понятия идеального и неидеального раствора, исходя из: а) их атомно-молекулярного строения, взаимодействия микрочастиц; б) термодинамики.

13. Закон сохранения массы открыт независимо А. Лавуазье и М. В. Ломоносовым. Существует ли закон сохранения объёма? Для каких процессов объём сохраняется, для каких – не обязательно?

* Так как в условии задачи приведены атм и моль/л, удобнее взять $R = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/К}\cdot\text{моль}$, а не пересчитывать давление в Па и концентрацию в кг/м^3 .

14. Прав ли клиент, заказавший коктейль из 40 мл рома (крепость 50 °), 30 мл сока лайма и 30 мл содовой, и обвинивший бармена в мошенничестве, обнаружив с помощью принесённой в кармане мензурки, что объём коктейля не 100, а 98 мл?

15. Почему при приливании серной кислоты в воду происходит разогрев? Какими микроскопическими взаимодействиями вызывается тепловыделение при образовании раствора серной кислоты в воде?

16. Изменится ли тепловой эффект растворения, если изменить порядок смешения: не кислоту добавлять в воду, а воду к кислоте? Почему правильный порядок – приливание именно кислоты в воду?

17. Возможно ли растворение с эндоэффектом (охлаждением при растворении)?

18. Каков знак теплового эффекта при образовании раствора из идеальных газов?

19. В чём отличие дисперсных систем от гетерогенных? Являются ли дисперсные системы гетерогенными?

20. В каком диапазоне размеров проходит граница между гетерогенными системами и коллоидными растворами? Между коллоидными и истинными растворами?

21. Способны ли образовывать истинные растворы: а) этилен C_2H_4 ; б) углеводород $C_{200}H_{400}$; в) полиэтилен с молекулярной массой 100 000; г) биополимер (белок) с молекулярной массой 2 000 000?

22. Что такое растворимость?

23. Сколько соли можно растворить в 10 мл воды? В 10 мл насыщенного раствора соли? В 1 000 мл насыщенного раствора?

24. Приведите примеры бытовых разбавленных и концентрированных растворов.

К разделу 1.2.

1. Рассчитайте массовую концентрацию аргона в воздухе.

2. Рассчитайте молярную концентрацию 0,4 % мас. NaOH.

3. Рассчитайте массовую концентрацию 0,01 М раствора NaOH.

4. Рассчитайте молярную долю и % мол. NaOH в 0,4 % мас. растворе.

5. Сколько г NaOH и воды содержится в 200 мл 0,01 М раствора?

6. Найдите молярную концентрацию 1 % мас. соляной кислоты.

7. Найдите концентрацию в % мас. 0,1 М соляной кислоты.
8. В 100 г воды растворили 1 г NaCl. Найдите массовую долю и молярность.
9. Молярная доля NaOH составляет 0,01. Найдите количество NaOH в 200 г раствора.
10. В 100 г воды растворили по 1 г NaCl, KCl и NH₄Cl. Найдите молярные концентрации всех ионов.
11. Молярные доли NaCl, KCl и NH₄Cl в водном растворе составляют по 0,01. Найдите их массовые и молярные концентрации.
12. Какое количество NaOH нужно растворить в 100 г воды, чтобы его молярная доля составила 0,01?
13. Какие дополнительные данные нужны, чтобы рассчитать молярность 96 % мас. серной кислоты?
14. Рассчитайте молярность 96 % мас. серной кислоты, если плотность равна 1,83 г/см³.
15. Рассчитайте молярные доли компонентов и молярность воды в 36,5 % мас. растворе соляной кислоты с плотностью 1,18 г/см³.
16. Какой объём HCl (н. у.) содержится в 1 л концентрированной соляной кислоты (36,5 % мас., плотность 1,18 г/см³)?
17. а) Рассчитайте молярность 50 % мас. серной кислоты (плотность 1,40 г/см³).
- б) Рассчитайте, какие объёмы 96 % кислоты (плотность 1,84 г/см³) и воды требуются для приготовления 10 л 50 % мас. H₂SO₄.
18. Какой объём 50 % мас. раствора серной кислоты (плотность 1,40 г/см³) получится при смешивании 100 мл воды и 100 г H₂SO₄ (плотность 1,83 г/см³)?
19. К 100 мл 90 % мас. раствора серной кислоты H₂SO₄ (плотность 1,83 г/мл) добавили 200 мл воды. Получилось 284 мл раствора. Определите его концентрацию в % мас. и моль/л.
20. К 50 мл 13,5 % раствора нитрата магния (плотность 1,1 г / см³) добавили 2,03 г гексагидрата хлорида магния и 2,46 г гептагидрата сульфата магния. Рассчитайте молярную концентрацию всех ионов в полученном растворе.

К разделу 1.3.

1. Какое измеримое свойство отличает электролиты и неэлектролиты?
2. Чем отличается состояние растворённых частиц в слабых и сильных электролитах?
3. Являются ли электролитами соли?
4. Какие частицы содержатся в водных растворах: а) NaCl? б) этанола? в) HCl?
5. Что такое степень диссоциации? Может ли она быть равна 2?
6. Докажите, что из определения степени диссоциации α следует, что $\alpha = c_{\text{дис}}/c_0$, где $c_{\text{дис}}$ – молярная концентрация продиссоциировавших частиц, а c_0 – их начальная концентрация. Останется ли это выражение справедливым, если вместо молярной использовать массовую или объёмную концентрацию?
7. Почему растворимость газов в жидкостях обычно уменьшается с ростом температуры, а твёрдых веществ возрастает?
8. Из выражения, связывающего константу диссоциации $K_{\text{дис}}$ с концентрациями $[AB]$, $[A]$, $[B]$, выведите выражение, связывающее $K_{\text{дис}}$ и степень диссоциации α .
9. Какова концентрация ионов в 0,02 М растворе сильного электролита CaCl_2 ?
10. Какова исходная концентрация CaCl_2 , если концентрация ионов кальция $[\text{Ca}^{2+}] = 0,02$ моль/л?
11. Какова исходная концентрация CaCl_2 , если концентрация хлорид-ионов $[\text{Cl}^-] = 0,02$ моль/л?
12. Какова концентрация ионов в растворе, содержащем 0,2 моль/л CaCl_2 и 0,3 моль/л NaCl?
13. В растворе, содержащем одинаковое количество молей NaCl и CaCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 0,3$ моль/л. Найти $[\text{Na}^+]$ и $[\text{Ca}^{2+}]$ в моль/л и массовое содержание NaCl и CaCl_2 в растворе.
14. Какова концентрация ионов и степень диссоциации в 0,1 М растворе слабого электролита АВ, если $K_{\text{дис}} = 10^{-9}$?
15. Чему равна константа диссоциации, если степень диссоциации 0,3 М раствора АХ равна 1/3?

16. Чему равна константа диссоциации, если при начальной концентрации АВ 0,04 моль/л $[A^+] = 0,1$ моль/л?

17. Чему равна начальная концентрация, если $\alpha = 0,5$, а $K_{\text{дис}} = 0,1$?

К разделу 1.4.

1. Равновесное давление паров воды при 25 °С над раствором сахарозы 23,25 мм рт. ст., над водой 23,75 мм рт. ст. Найти концентрацию сахарозы (моль/л и % мас.), температуры кипения и замораживания раствора и его осмотическое давление.

2. Имеются 0,01 М растворы сахарозы, NaCl и FeCl₃. Не прибегая к расчётам, расположите их в порядке уменьшения равновесного давления паров воды (а), температур кипения (б) и плавления (в).

3. Над каким раствором выше равновесное давление паров воды – содержащим в 1 л 0,003 моль/л NaCl или по 0,001 моль/л NaCl, KCl и LiCl?

4. Над каким раствором выше равновесное давление паров воды – 0,006 М MgSO₄ или 0,005 М MgCl₂?

5. В какой воде быстрее сварится картофель – в солёной или не-солёной – и почему?

6. Какая вода замерзает при более низкой температуре – речная или морская – и почему?

7. Найти начальную концентрацию Al₂(SO₄)₃ при 15 °С, если осмотическое давление раствора равно 0,236 атм.

8. Кислота H₂A сильная по первой ступени. Найти константу кислотности K_{a2}, если осмотическое давление её 0,02 М раствора равно 1,075 атм при 298 К.

1.5. Заключение

Растворы – гомогенные многокомпонентные системы, которые могут существовать в различных агрегатных состояниях – твёрдом, жидком, газообразном. В жидких растворах важную роль играет сольватация растворённых частиц взаимодействующими с ними частицами растворителя. Сольваты можно рассматривать и как химические соединения, но переменного состава (хотя в некоторых случаях можно выделить из растворов вполне устойчивые соединения – кристаллосольваты, например, кристаллогидраты). К описанию

свойств растворов применим термодинамический подход, использующийся и для термодинамического описания химических реакций с использованием таких термодинамических функций состояния, как энтальпия растворения, энтропия растворения, энергия Гиббса растворения. За стандартное состояние растворённых веществ обычно принимается их состояние в виде идеального раствора при концентрации $c_i^0 = 1$ моль/л, а растворителя в его индивидуальном состоянии при молярной доле $x_1 = 1$.

Растворы подразделяются на растворы неэлектролитов, содержащие только незаряженные частицы (молекулы) и не проводящие электрический ток, и содержащие ионы проводящие ток растворы электролитов. В растворах слабых электролитов диссоциация растворённых молекул частичная, степень диссоциации $\alpha < 1$ (обычно даже $\alpha \ll 1$), имеются как ионы, так и нейтральные недиссоциированные молекулы. В растворах сильных электролитов диссоциация полная, $\alpha \rightarrow 1$, присутствуют только ионы растворённых веществ. Степень диссоциации определяется в общем случае величиной константы диссоциации электролита и начальной концентрацией.

Промежуточное положение между растворами (истинными растворами) и гетерогенными системами занимают коллоидные растворы, содержащие внутри растворителя дисперсные (отдельные, не контактирующие друг с другом) частицы растворённых веществ малого размера, от 10 нм и меньше.

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля, давление пара любого компонента пропорционально его молярной доле. Вследствие этого коллигативные свойства растворов (температуры кипения и плавления, осмотическое давление) зависят только от концентрации и не зависят от природы растворённых веществ. С помощью основанных на коллигативных свойствах растворов методов эбулиоскопии, криоскопии и измерения осмотического давления можно измерять молярные массы растворённых веществ, определять количество ионов для сильных и константы диссоциации для слабых электролитов.

ГЛАВА 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

2.1. Растворы кислот, оснований, солей

2.1.1. Кислоты, основания (по Брёнстеду и Аррениусу)

Кисотно-основные реакции (процессы, равновесия) – реакции, происходящие через перенос протонов H^+ . Такие реакции – важнейшая часть химии. Серная и другие кислоты и реакции нейтрализации были известны ещё алхимикам. А. Лавуазье (1743–1794) считал, что кислоты порождаются кислородом (рождающий кислоты – буквальный перевод лат. *oxugenium*) при взаимодействии элементов (серы, фосфора, углерода) с кислородом и водой. Современные представления о кислотно-основных реакциях как о процессах с переносом протона H^+ возникли в конце XIX – начале XX вв., причём на равных существует несколько концепций кислотности – основности. Остановимся здесь на трёх главных: по С. Аррениусу (1877), Й. Брёнстеду – Т. Лоури (1923) и Г. Льюису (1923).

Кислота по Аррениусу – соединение, диссоциирующее в растворе с образованием сольватированного протона H^+ : HF , CH_3COOH , H_2S , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2O (HOH) и т. п. **Основание по Аррениусу** – соединение, диссоциирующее с образованием сольватированного гидроксида OH^- : $NaOH$, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Ca(OH)Cl$, H_2O (HOH) и т. п.

Кислота по Брёнстеду – частица, отщепляющая в растворе протон, донор протона, H_3O^+ ($H^+ \cdot H_2O$), $HCOOH$, NH_4^+ ($H^+ \cdot NH_3$), H_3VO_4 , HS^- ; **основание** – частица, принимающая в растворе протон, акцептор протона, OH^- , H_2O , NH_3 , NH_2OH , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$.

Кислота по Льюису – акцептор неподелённой электронной пары, H^+ , Cu^{2+} , BF_3 ; **основание** – донор электронной пары, OH^- , NH_3 , PH_3 , S^{2-} , H_2O , CO .

Все эти определения систематизированы в табл. 2.1.

Понятия «кислота» и «основание»

Теория	Кислота	Основание
По Аррениусу	Вещество, диссоциирующее с образованием H^+ : HCl , $HCOOH$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , KH_2PO_4 , H_2O (HON)	Вещество, диссоциирующее с образованием OH^- : KOH , $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)Cl$, H_2O (HON)
По Брэнстеду	Частица – донор H^+ : H_3O^+ , $HCOOH$, NH_4^+ , H_3PO_4 , HCO_3^- , H_2O	Частица – акцептор H^+ : OH^- , NH_3 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$, H_2O
По Льюису	Частица – акцептор электронной пары: H^+ , BF_3 , CO , $AlCl_3$, Ag^+	Частица – донор электронной пары: $:OH^-$, $:NH_3$, CO_3^{2-} , H_2O :

Определения кислоты по Аррениусу и Брэнстеду хотя и близки, но не одинаковы. Если *по Аррениусу* кислотами являются **вещества**, то *по Брэнстеду* **частицы**, которые могут быть как нейтральными (CH_3COOH , H_2S , H_2SO_3 , H_3PO_4 , HCN , HNO_3 , H_2SO_3 , H_4SiO_4 , $H_3NCH_2COO^-$), так и ионами – гидратированный протон H_3O^+ , HS^- , $H_2PO_4^-$, HSO_3^- , HSO_4^- , HPO_4^{2-} и т. п.). Понятие кислоты по Брэнстеду шире: любая кислота Брэнстеда является кислотой и по Аррениусу; обратное в целом не всегда верно (например, анионы кислых солей $H_2PO_4^-$, HSO_3^- и другие – кислоты по Брэнстеду, но не по Аррениусу). Заметим, что водные растворы кислот действительно имеют кислый вкус (но пробовать их на язык категорически нельзя!).

Определения основания по Аррениусу и Брэнстеду не симметричны: по первому при диссоциации образуется гидроксид-ион, что позволяет отнести к основаниям любые гидроксиды или хотя бы соединения, в составе которых содержатся OH -группы, например, воду. Однако возникают проблемы с отнесением к основаниям аммиака и органических аминов: известно, что они обладают свойствами оснований, однако не содержат OH -групп. Это противоречие снимается концепцией Брэнстеда: основные свойства могут вызываться не только отщеплением гидроксида, но и присоединением протона.

Ещё более общая концепция кислот и оснований – концепция Льюиса – основана на присоединении неподелённых электронных пар, выходит за непосредственные границы кислотно-основных

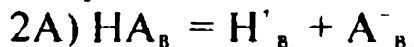
процессов и относится скорее к процессам комплексообразования. Здесь она далее не обсуждается.

Рассмотрим процессы, происходящие в водных растворах кислот. Как изложено в *разделе 1.3*, первая стадия – растворение:

1) Растворение $\text{HA}_{\text{тв./ж./газ}} = \text{HA}_{\text{в.}}$

Агрегатное состояние вещества HA при рассмотрении кислотной диссоциации не имеет значения.

Вторая стадия – диссоциация. По Аррениусу она трактуется так:



Фактически в водных растворах не существует протонов в несвязанном состоянии; такой свободный протон из-за сверхмалых размеров обладал бы гигантским поляризующим действием и буквально срывал бы электроны с ближайших частиц. Реально протон связан с атомом кислорода в молекуле воды донорно-акцепторной связью, образуя ион гидроксония, H_3O^+ . Более адекватно процесс кислотной диссоциации (ионизации) выражается уравнением 2Б:



Здесь в явном виде отражён обмен протонами между молекулами кислоты HA и H_2O . Именно в этом и состоит подход Брёнстеда: кислота не существует без основания, основание не существует без кислоты. В любом кислотно-основном процессе можно выделить две пары кислота / основание, отличающиеся по составу на протон; сам процесс – это перенос протона от кислотной формы 1-й пары на основную форму 2-й (в данном случае – от HA к H_2O); поскольку эти две кислотно-основные пары, $(\text{HA} / \text{A}^-)_1$ и $(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+)_2$, неотделимы друг от друга в кислотно-основных процессах, их называют *сопряжёнными*.

Формально разные уравнения 2А и 2Б отражают один и тот же процесс. Для разбавленных растворов, которые мы и договорились здесь рассматривать, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ является фазой постоянного состава, её активность можно принять равной 1; выразим константу равновесия процесса 2Б через соответствующие равновесные концентрации (индексы «в.» здесь и везде далее для краткости опускаем):

$$K_{\text{Б}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/\text{HA}. \quad (2.1)$$

Выражение для уравнения 2А

$$K_{\text{А}} = [\text{H}^+][\text{A}^-]/\text{HA} \quad (2.2)$$

отличается от предыдущего только тем, что равновесная концентрация гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+]$ заменена равновесной концентрацией

$[H^+]$. Так как реально все протоны находятся в водных растворах в виде сольватированных ионов H_3O^+ , то уравнения (2.2) и (2.1) тождественны – если под $[H^+]$ понимать условную запись равновесной концентрации гидроксония $[H_3O^+]$, что обычно и делается по умолчанию в большинстве научных и учебных текстов.

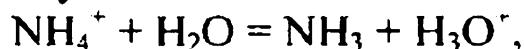
Константа K_B (она же K_A) соответствует определению константы диссоциации слабого электролита, см. *раздел 1.3.2*. В случае диссоциации кислоты её называют также **константой кислотности**, K_a (индекс *a* от английского *acid* – кислота). Употребляются также термины **константа диссоциации** или **константа ионизации** кислоты. Итак, **константа кислотности K_a соединения НА в водном растворе** – это константа равновесия кислотной диссоциации (переноса протона от кислоты к воде) $HA_{\text{в.}} = H^+_{\text{в.}} + A^-_{\text{в.}}$. С учётом приведённого выше комментария о том, что под концентрацией $[H^+]$ следует понимать концентрацию гидроксония $[H_3O^+]$:

$$K_a = [H^+] \cdot [A^-] / [HA].$$

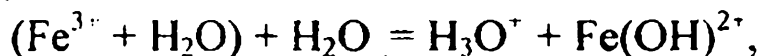
Чем больше величина K_a , тем сильнее кислота. Например, для уксусной кислоты:

$CH_3COOH(в.)_{1, \text{кисл.}} + H_2O(ж.)_{2, \text{осн.}} = CH_3COO^-(в.)_{1, \text{осн.}} + H_3O^+(в.)_{2, \text{кисл.}}$
или сокращённо $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$, протон переносится от молекулы уксусной кислоты к молекуле воды (вода – основание), $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

Кислотой по Брёнстеду является и ион аммония NH_4^+ (здесь $A^- = NH_3$):



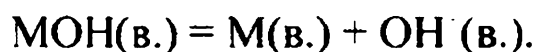
и гидратированные катионы, например, Fe^{3+} ($HA = (Fe^{3+} + H_2O)$), где $A^- = Fe(OH)^{2+}$):



что очень важно для понимания гидролиза солей слабых оснований.

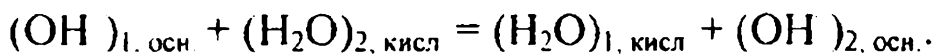
Итак, в двух подходах к кислотности особой разницы нет – кислота отдаёт протон. По Аррениусу это вещество, по Брёнстеду – любая частица, не обязательно нейтральная. Для оснований отличия в двух подходах существеннее.

Основания по Аррениусу – гидроксиды $NaOH$, $Cu(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и другие и основные соли ($Ca(OH)Cl$ и т. п.), способные отщеплять гидроксид-ион в растворе. В общем случае для основания $M(OH)$ (OH – гидроксид, M – основной остаток, не обязательно металл):



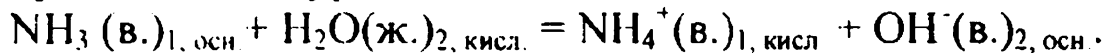
Возникает проблема с хорошо известными основными свойствами аммиака, аминов и некоторых других соединений, которую решают предположением о существовании в водных растворах неустойчивых оснований типа NH_4OH (заметим, что реально таких молекул в растворах не существует, что мы отметили использованием зачёркнутого шрифта).

Основания по Брёнстеду – частицы, способные в растворе присоединять протон: гидроксид-ион OH^- , $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, NH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, NH_2OH . По Брёнстеду не обязательно наличие OH -группы для проявления основных свойств, необходимо лишь наличие способности присоединять протон. Источником протонов в водных растворах служат молекулы воды. Присоединение протонов к такому основанию Брёнстеда, как OH^- , происходит вследствие образования O-H связи:



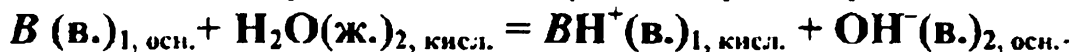
Это уравнение, выглядящее как тождество (обе сопряжённые пары основание – кислота здесь одинаковые, $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$), позволяет рассматривать в рамках концепции оснований Брёнстеда самое важное из оснований – гидроксид-ион.

В случае аммиака уравнение основной ионизации выглядит так:



Сопряженные пары – $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, но, в отличие от примера с уксусной кислотой, с аммиаком вода ведет себя как кислота – отдает протон молекуле аммиака. Это явление – способность одного и того же вещества выступать как в роли кислоты, так и основания в сопряжённых парах с разными веществами не противоречит ни одной из концепций кислотности – основности и обсуждается в следующем разделе.

В общем случае уравнение ионизации основания B (B – любая частица, способная присоединять протон в растворе):

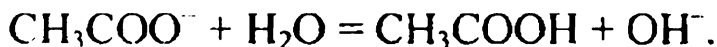


Константа равновесия переноса протона от воды к основанию называется **константой основности** (или основной ионизации) K_b основания B (от англ. *base* – основание):

$$K_b = [\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [B].$$

Для аммиака $K_b = [\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [B] = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] = 2 \cdot 10^{-5}$.

Основаниями являются и кислотные остатки A^- , т. е. анионы:



2.1.2. Соли

Третий класс кислотно-основной классификации соединений, после кислот и оснований – соли. Кислоты и основания вступают друг с другом в реакцию нейтрализации. В терминах концепции Аррениуса:



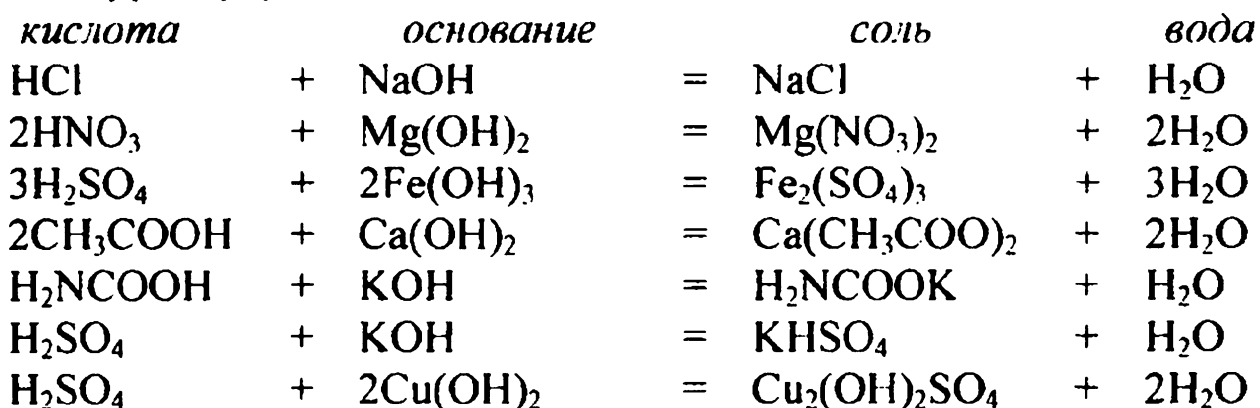
По Брэнстеду:



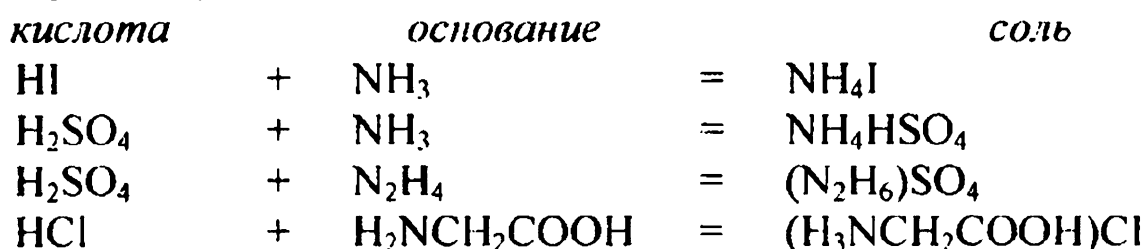
Продукт взаимодействия кислоты и основания* (если только ни кислотой, ни основанием не является вода!) называют **солью**. Можно также трактовать соли как результат полного или частичного замещения протонов в кислоте на катионы, или как результат полного или частичного замещения OH^- -ионов в гидроксидах металлов на кислотные остатки (анионы). Или по Брэнстеду соли – ионные соединения $(\text{BH})^+(\text{A})^-$, образующееся при переносе протона при реакции кислоты HA с основанием B .

Примеры:

По Аррениусу



По Брэнстеду



* Взаимодействия не обязательно реального, но и потенциально возможного, гипотетического.

Независимо от концепции и терминологии, соль всегда – ионное соединение, состоящее из катионов и анионов, со всеми вытекающими из этого последствиями: прочной химической связью между структурными единицами (катионами и анионами), и, следовательно, достаточно высокой температурой плавления и механической прочностью; полной электролитической диссоциацией на катионы и анионы в полярных растворителях (соли – сильные электролиты); ненаправленностью ионной связи (в случае простых, одноатомных катионов и анионов это приводит к достаточно большим координационным числам в их кристаллической структуре (типичные КЧ 6, 8, 12). Соли – не молекулярные соединения! Ни в твёрдых солях, ни в их водных растворах нет молекул KCl , NH_4NO_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; они состоят из ионов K^+ и Cl^- , NH_4^+ и NO_3^- , Fe^{3+} и SO_4^{2-} соответственно, на которые диссоциируют в воде. Более полная классификация солей приводится в разделе 2.1.3.4.

2.1.3. Классификации кислот, оснований и солей

Классификацию кислот и оснований проводят по различным классификационным признакам: по химическому составу, по силе кислот и оснований, по основности (кислотности).

2.1.3.1. Классификация кислот и оснований по составу

Первый признак – химический состав. **Кислоты** разделяются на **органические** (прежде всего **карбокислоты**, содержащие группу $-\text{COOH}$) и **неорганические**. Неорганические кислоты подразделяют на **бескислородные** и **кислородные**.

Бескислородные кислоты не содержат атомов O : растворы галогеноводородов $\text{H}\Gamma$, где $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; халькогеноводородов H_2X , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; HN_3 , HCN , HSCN – азидо-, циано- и родановодорода соответственно.

Вторые содержат кислород и их состав формально можно выразить как гидратированные оксиды элементов $\text{Э}_x\text{O}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Например, для галогенов $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$: $\text{H}\Gamma\text{O}_4 - (\Gamma_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})_{0,5}$; $\text{H}\Gamma\text{O}_3 - (\Gamma_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})_{0,5}$; $\text{H}\Gamma\text{O}_2 - \Gamma_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}\Gamma\text{O} - (\Gamma_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})_{0,5}$; $\text{H}_5\text{IO}_6 - (\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{0,5}$. Для халькогенов $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$: $\text{H}_2\text{XO}_4 - \text{XO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{XO}_3 - \text{XO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 - 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_6\text{TeO}_6 - \text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. А так-

* Существуют ли конкретные оксиды $\text{Э}_x\text{O}_y$ реально или только гипотетически, для данной классификации не принципиально.

же HNO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , HPO_3 , H_2CO_3 , $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 и другие. Характерно образование кислородных кислот для элементов-неметаллов, но известны и кислоты – гидратированные оксиды металлов в высоких степенях окисления, +5 и выше: H_3VO_4 , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 и другие.

Основания по составу можно разделить на **гидроксиды (гидратированные оксиды металлов**, за исключением некоторых гидратированных гидроксидов переходных металлов в высоких степенях окисления, +5 и более, являющихся кислотами, см. выше) и **азото-содержащие** (включающие атом :N с неподелённой парой электронов, способной акцептировать протон).

К первым относятся растворимые гидроксиды металлов 1 группы Периодической системы (ПС) от LiOH до CsOH (щёлочи) и 2 группы ПС Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 , труднорастворимый Mg(OH)_2 и другие труднорастворимые гидроксиды (CuOH , Fe(OH)_2 , Mn(OH)_2 , La(OH)_3 , Ce(OH)_4 и другие).

Представители вторых – аммиак : NH_3 и его производные (органические амины R-NH_2); гидразин N_2H_4 , гидроксилламин NH_2OH и их производные, имины, содержащие группу $=\text{NH}$; нитрилы, содержащие $\equiv\text{N}$; различные гетероциклы (например, пиридин) с атомом азота, способным присоединять протон к неподелённой паре электронов, :N, т. е. быть основанием по Брёнстеду, и т. п.

Большинство гидратированных оксидов металлов в степенях окисления +3 и +4 (Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Fe(OH)_3 , $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) являются амфотерными соединениями, проявляющими двойственные свойства как оснований, так и кислот: со щелочами они реагируют как кислоты, с сильными кислотами – как основания. Амфотерными являются и гидроксиды некоторых металлов в степени окисления +2 (Zn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Cu(OH)_2).

Если перейти от веществ к частицам, то здесь всё определяется концепцией Брёнстеда: любая частица, способная отдавать протон – кислота, принимать протон – основание. Природа не запрещает совмещать эти два свойства одной частице – это **амфолиты** или **амфотерные частицы**. Не могут быть амфолитами сильная кислота или сильное основание; амфолит всегда и слабая кислота, и слабое основание. Подробнее амфотерность рассмотрена в разделе 2.4.4.

2.1.3.2. Классификация по силе кислотности / основности

Второй классификационный признак – сила кислоты или основания. Чем более «охотно» частица расстаётся со своим протоном, тем большее количество основной формы находится с ней в равновесии в растворе, тем выше ее степень диссоциации. Кислоты делят по степени диссоциации на **сильные** (диссоциируют в растворе нацело, $\alpha \rightarrow 1$) и **слабые** (диссоциируют в растворе частично, $0 < \alpha < 1$). Количественно сила кислоты определяется величиной константы её диссоциации K_a .

К **сильным кислотам** относятся водные растворы HCl (соляная кислота), HBr , HI ; серная H_2SO_4 , азотная HNO_3 , хлорная HClO_4 и другие кислородные кислоты общего состава $\text{H}_n\text{ЭО}_m$, для которых $m - n \geq 2$.

Константы диссоциации сильных кислот обычно не приводят в справочных данных, так как можно считать, что в не слишком концентрированных растворах степень их диссоциации равна 1 (при этом концентрированные растворы не идеальны, и активности не равны концентрациям). Например, для самой сильной из неорганических кислот, хлорной HClO_4 , $K_a \sim 10^{10}$; для серной кислоты константа диссоциации по первой ступени $K_{a1} \sim 10^3$, и допустимо считать, что для сильных кислот $K_a \rightarrow \infty$ (для сильных оснований $K_b \rightarrow \infty$). Для большинства остальных кислот величины K_a попадают в интервал между 10^{-2} и 10^{-15} (для воды $K_a \sim 10^{-16}$). Таким образом, для не слишком разбавленных растворов (менее 0,1 моль/л) степень диссоциации не превышает $\sim 0,01$. Иногда выделяют кислоты средней силы, степень диссоциации которых достаточно велика, $0 < \alpha < 1$ – но в этом нет большого смысла, так как в очень разбавленных растворах такие степени диссоциации могут достигаться и для более слабых кислот. В качестве критерия силы кислоты (и вообще величины константы диссоциации) часто используют величину показателя константы $pK = -\lg K$.

По Брёнстеду сила основания определяется не степенью его самодиссоциации на ионы, а тем, в какой степени оно отщепляет протоны от молекулы растворителя. Чем более сильной является кислота, тем слабее как основание соответствующая ей основная фор-

* Строго говоря, серная (как и селеновая) кислота – сильная только по первой ступени, величина $K_{a2} = 0,01$.

ма и наоборот. Так, HCl – кислота сильная, Cl^- – слабое (можно сказать, никакое) основание; HCN – довольно слабая кислота $K_a \sim 10^{-9}$, CN^- – довольно сильное основание, $K_b \sim 10^{-5}$, на уровне аммиака, NH_3 ; соответственно кислотная форма аммиака, NH_4^+ – кислота, сопоставимая по силе с HCN . Количественно связь между константой кислотности K_a кислой и основности K_b основной форм приводится в следующем разделе.

Самая сильная кислота – гидроксоний-ион H_3O^+ . Кислотами в этих терминах будут ион аммония NH_4^+ и все его производные и «родственники» (CH_3NH_3^+ , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, $\text{R}-\text{C}=\text{NH}_2^+$ и т. п.). Останутся кислотами по Брэнстеду все «классические» кислоты по Аррениусу: HCl , H_2S , HNO_3 , H_2SO_4 , карбокислоты и т. п. Кислоты по Брэнстеду – все кислые анионы: HSO_4^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и другие. Кислотой является и молекула H_2O . При прочих равных условиях, чем положительнее заряд частицы, тем более сильной кислотой она является – и наоборот. В ряду H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} кислотность уменьшается; в ряду N_2H_4 , N_2H_5^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ кислотность возрастает.

Соответственно любая основная форма, отличающаяся по составу от кислой частицы на протон, является основанием по Брэнстеду. Самое сильное основание в этих терминах – гидроксид-ион OH^- . Все нейтральные молекулы, содержащие способный к присоединению протона атом N – основания, как уже разобрано выше. Все анионы слабых кислот (S^{2-} , HS^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , CN^- и другие) – основания. В их число попадают и кислые анионы, которые являются амфотерными частицами; к амфотерным относится и вода. Основность тем выше, чем отрицательнее заряд частицы: в ряду H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} основность увеличивается.

2.1.3.3. Основность кислот и кислотность оснований

Ещё один классификационный признак кислот и оснований – количество функциональных (кислотных или основных) групп.

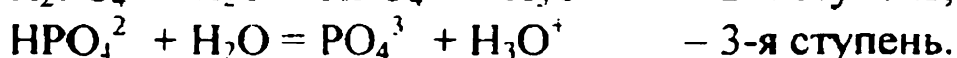
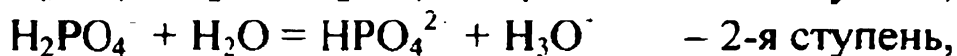
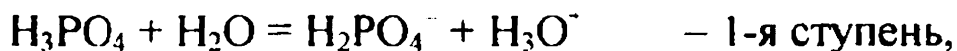
В самом широком смысле основность кислот и кислотность оснований определяется через их способность к замещению при образовании солей. **Основность** – количество H^+ в кислоте, способных к замещению на катион; **кислотность основания** – количе-

ство OH^- , способных к замещению на кислотный остаток (или количество H^+ , способных присоединиться, – по Брёнстеду).

По этому критерию кислоты разделяются на *одноосновные*, например, HCl , HCN , HNO_3 , HNO_2 , HClO , H_3PO_2 ($(\text{HO})\text{H}_2\text{PO}$), CH_3COOH , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$; *двухосновные*, например, H_2S , H_2SO_4 , $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, H_3PO_3 ($(\text{HO})_2\text{HPO}$), $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; *трёхосновные* ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$, H_3PO_4 , H_3AsO_4 и другие) и т. п.

Соответственно, NaOH , NH_3 и $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ – *однокислотные* основания, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, N_2H_4 и $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – *двухкислотные*, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – *трёхкислотные* и т. п.

Последовательные процессы кислотной или основной диссоциации называют степенями (индексы, указывающие на принадлежность частиц к раствору, для сокращения опущены, как это принято обычно в литературе):



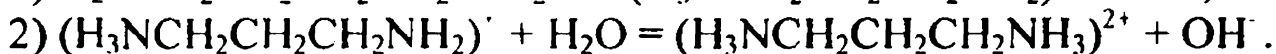
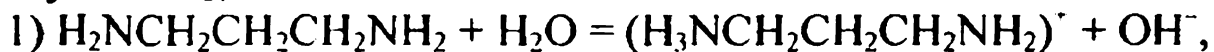
Каждая ступень кислотной диссоциации ортофосфорной кислоты характеризуется собственной константой равновесия:

$$K_{a1} = [\text{H}^+]\cdot[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4] = 7\cdot 10^{-3};$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+]\cdot[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6\cdot 10^{-8};$$

$$K_{a3} = [\text{H}^+]\cdot[\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] = 5\cdot 10^{-13}.$$

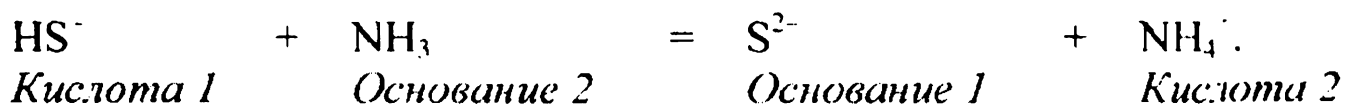
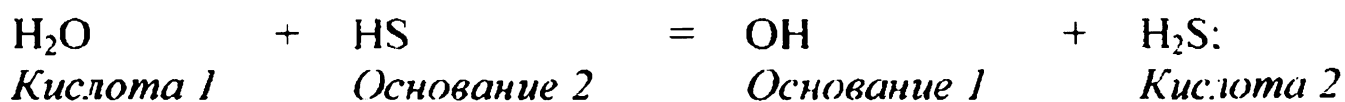
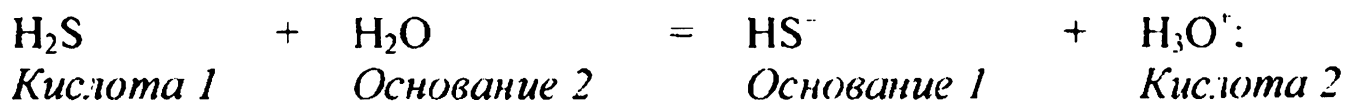
Каждая последующая константа кислотности на несколько порядков меньше предыдущей – это общее явление для всех неорганических кислот. Аналогично и константа основности пропилендиамина по 2-й ступени K_{b2} меньше константы основности по 1-й ступени K_{b1} :



Основность в общем не всегда совпадает с количеством атомов Н в молекуле кислоты, а определяется именно количеством «кислых» атомов водорода, как правило, входящих в OH -группы. Так, H_3PO_3 – двухосновная кислота, так как правильно отражает её строение формула $(\text{HO})_2\text{HPO}$, H_3PO_2 – одноосновная (в молекуле также одна HO -группа и атом Р имеет ковалентность 5). Основ-

ность твёрдых полимерных кислот, таких, как кремниевая, оловянная, рассмотрены далее в *разд. 2.4.2.4*.

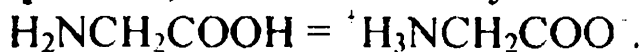
Некоторые частицы могут проявлять амфотерность – и кислотные, и основные свойства. Приведём примеры уравнений, характеризующих кислотно-основные свойства некоторых амфотерных частиц. Все многоосновные кислоты, отщепив один протон, превращаются в амфотерную частицу, способную как присоединить протон обратно, так и отщепить второй протон. Пример – HS :



Простейшая аминокислота глицин содержит как «кислую» карбоксильную, так и «основную» аминогруппу и соответственно проявляет и кислотные, и основные свойства:



Возможно и образование **цвиттер-иона**, когда перенос протона происходит от карбоксильной группы не на молекулу растворителя, а на собственную аминогруппу:



Классификации кислот и оснований обобщены в табл. 2.2.

Некоторые кислоты и основания нельзя втиснуть ни в одну из ячеек табл. 2.2. Например, уже упоминавшийся выше глицин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ является одновременно одноосновной кислотой и однокислотным основанием. Сульфоновые кислоты $\text{R-SO}_3\text{H}$, например, бензолсульфокислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, можно рассматривать и как неорганические, и как органические, и т. п.

Классификации кислот оснований

Классифик. признак	Кислоты		
Состав	неорганические		Органические
	бескислородные HCl, H ₂ S, HCN	Кислородные HClO, H ₂ SO ₄ , H ₃ VO ₄	HCOOH, H ₂ C ₂ O ₄ , R-COOH
Состав	Основания		
	неорганические		органические
	гидроксиды металлов M(OH) _n	азотосодержащие NH ₃ , N ₂ H ₄ , NH ₂ OH	азотосодержащие R-NH ₂ , R=NH, R≡N
Сила кислоты	Кислоты		
	сильные HCl, HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃	слабые HF, H ₂ S, H ₂ CO ₃ , SiO ₂ ·xH ₂ O	
Сила основания	Основания		
	сильные щёлочи MOH, Ba(OH) ₂	слабые NH ₃ , N ₂ H ₄ , R-NH ₂ , R=NH	
Основность	Кислоты		
	одноосновные HI, HClO ₃ , HCN	двухосновные H ₂ S, H ₂ SO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄	трёхосновн. и т. п. H ₃ PO ₄ , H ₃ AsO ₄
Кислотность	Основания		
	однокислотные KOH, CH ₃ NH ₂	двухкислотные Cu(OH) ₂ , N ₂ H ₄	трёхкисл. и т. п. Fe(OH) ₃

2.1.3.4. Классификация солей

Для двух- и более основных кислот возможно замещение не всех атомов водорода на металл, но и одного, двух (для трёх- и более основных кислот) и т. п. Симметрично для двух- и более кислотных оснований возможно замещение не только всех, но и части гидроксидов на кислотный остаток.

Соли, являющиеся продуктами полного замещения водорода в кислоте на металл (гидроксида в основании на кислотный остаток), относят к средним (устар. – нормальным): K₂SO₃, Na₂(OOCCH₂CH₂COO), (NH₄)₃PO₄, и т. п.

В *кислых солях* ионы H⁺ замещены на катионы частично: KHS, Na(OOCCH₂CH₂COOH), (NH₄)H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄.

В *основных солях* ионы OH^- частично замещены на анионы: $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4)$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_2\text{CO}_3$ и т. д.

По такой логике соли, представляющие собой продукт неполного присоединения протонов к основным центрам, например, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}$, следовало бы отнести к основным, но это не принято.

Таблица 2.3

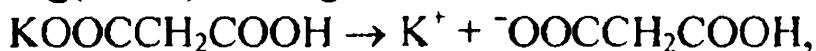
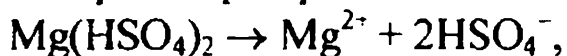
Классификация солей

Соли	
Средние (устар. – нормальные)	Полное замещение H^+ в кислоте на катион (или полное замещение OH на анион, или полное присоединение H^+) CaBr_2 , MgSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, $\text{KOOCCH}_2\text{COOK}$
Кислые	Частичное замещение H^+ в кислоте на катион NaHCO_3 , $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{HSO}_4)_2$, NH_4HSO_3 , $\text{KOOCCH}_2\text{COOH}$, $\text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$
Основные	Частичное замещение OH в основании на анион $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$, $\text{Ni}(\text{OH})(\text{NO}_3)$

В табл. 2.3 обобщена классификация солей.

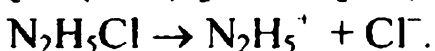
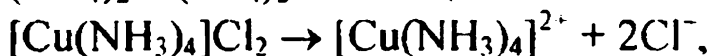
Существуют двойные соли, состоящие из двух разных катионов с общим анионом, например, KNaCl_2 , квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, шёниты $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Катион, анион, или оба могут быть комплексными: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и т. п.

В отношении солей важно понимать, что любая хорошо растворимая соль диссоциирует полностью на катионы и анионы. Если соль кислая, то в первичном процессе полной диссоциации соли на ионы в раствор переходят и кислые анионы как таковые:



диссоциация кислых анионов в этом случае – процесс вторичный.

Аналогично с основными, двойными, комплексными и т. п. солями:



2.2. Равновесия в водных растворах кислот, оснований и солей

2.2.1. Самодиссоциация (автопротолиз) воды

2.2.1.1. Ионное произведение K_w

Самое важное амфотерное соединение – вода. Она проявляет кислотно-основные свойства по-разному, в зависимости от того, какие вещества в ней растворены. С уксусной кислотой вода проявляет основные свойства, забирая от неё протоны; с аммиаком – кислотные, отдавая ему протоны, вследствие чего в растворе оказываются гидроксид-ионы.

Ничего удивительного в этих свойствах воды нет. Кислотность (способность отщепить протон) определяется возможностью гетеролитического разрыва О-Н связи в воде. Основность (способность присоединить протон) обусловлена наличием у атома кислорода неподелённых электронных пар, одна из которых акцептирует протон с образованием донорно-акцепторной связи, в результате образуется достаточно устойчивый в растворе гидроксоний-ион H_3O^+ . Эти кислотно-основные свойства воды проявляются в передаче протона от одних молекул другим даже при отсутствии растворённых в воде доноров протона, что можно выразить следующим уравнением:



Здесь фигурируют две сопряженные кислотно-основные пары: $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$ и $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$.

Далее, как и раньше, при записи уравнений для сокращения будем опускать все индексы, указывающие на состояние частиц (твёрдые, растворённые и т. п.) и принадлежность их к той или иной кислотно-основной паре, однако для понимания происходящих процессов нужно обязательно чётко представлять, к чему относится фигурирующая в уравнении формула – к исходному, нерастворённому веществу (твёрдому, жидкому, газообразному) или к растворённому. Кроме того, как это часто делают, вместо гидроксония H_3O^+ будем писать просто символ протона, H^+ , подразумевая, что это – гидратированный гидроксоний.

Тогда приведенное выше уравнение самодиссоциации (автопротолиза) воды запишется так:



Этот процесс протекает в очень незначительной степени. Удобно характеризовать его константой равновесия, получившей название *ионное произведение воды* и специальное обозначение K_w :

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

При стандартных условиях (25 °С, 1 бар) $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

При отсутствии других растворённых кислот/оснований при ст. у.

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

Нетрудно вычислить (проверьте это самостоятельно!), что для воды при стандартных условиях и в отсутствие растворённых веществ $\alpha \approx 1,8 \cdot 10^{-9}$ (т. е. диссоциировано примерно две молекулы из миллиарда) степень самодиссоциации воды довольно незначительна.

Константа K_w остается постоянной в любых водных растворах (строго говоря, в любых не слишком концентрированных растворах), независимо от того, что растворено в воде – кислоты, основания, соли, от времени суток, географического положения, политического строя и т. п. ☺. Это дает возможность вычислять концентрацию гидроксид-ионов в водных растворах, если известна концентрация протонов, и наоборот. Часто оперируют не самой константой, а её *показателем* pK_w ,

$$pK_w = -\lg K_w.$$

Например, для 0,1 М раствора любой сильной одноосновной кислоты концентрация протонов $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ моль/л}$, $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$. Если в 0,1 М растворе аммиака концентрация $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, то $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$.

При изменении температуры K_w меняется, увеличиваясь примерно на порядок при увеличении температуры до 60 °С и достигая величины $5,9 \cdot 10^{-13}$ при 100 °С и атмосферном давлении (табл. 2.4). Горячая вода диссоциирована в большей степени, чем при комнатной температуре: она более кислая (и в равной мере более основная).

Таблица 2.4

Ионное произведение воды при различных температурах и атмосферном давлении

$T, ^\circ\text{C}$	pK_w	$T, ^\circ\text{C}$	pK_w	$T, ^\circ\text{C}$	pK_w
0	14,9	25	14,00	60	13,0
20	14,2	40	13,5	100	12,2

Для геологических процессов, реакций воды в сверхкритических условиях и т. п. важно, что при высоких давлениях изменяются многие физико-химические свойства воды, включая и K_w . Некоторые данные представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

**Ионное произведение жидкой воды
при различных давлениях и температуре 25 °С**

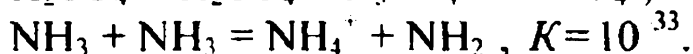
P , МПа	pK_w	P , МПа	pK_w	P , МПа	pK_w
0,1 = 1 атм	14,00	400	13,0	800	12,3
200	13,4	600	12,5	1 000	12,0

Увеличение давления до 1 000 МПа (10 000 атм) приводит к увеличению K_w и, соответственно, степени автопротолиза на два порядка. В таких сверхкритических условиях, когда нет различия между жидким и газообразным состоянием (критические параметры для воды 647°С и 22 МПа), как 800°С и 100 МПа $pK_w = 13,5$, а при 800°С и 1 000 МПа 8,0 – на 6 порядков больше, чем при ст. у.

Изотопный эффект по водороду приводит к уменьшению K_w до $2 \cdot 10^{-15}$ для D_2O и $6 \cdot 10^{-16}$ для T_2O (при ст. у.).

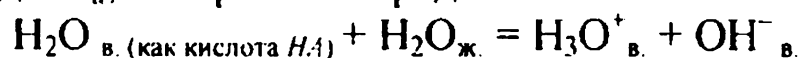
Второй ступени диссоциации воды не происходит: ион O^{2-} обладает столь большим сродством к протону, что отрывает его от молекул воды с образованием OH^- . Для реакции $O^{2-}_{тв.} + H_2O_{ж.} = 2OH^-_{в.}$ $K > 10^{22}$. Поэтому не существует оксидов, диссоциирующих на катион и O^{2-} . Оксиды либо реагируют с водой с образованием гидроксидов, как оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, либо нерастворимы в воде.

Вода вовсе не уникальна, автопротолиз происходит (в той или иной степени) и для других протонных жидкостей. Например, в серной кислоте или жидком аммиаке:



Для уксусной кислоты константа автопротолиза 10^{-13} , для этанола 10^{-19} .

Следует различать ионное произведение воды и константу кислотности воды K_a , которая по определению относится к процессу



$$K_a = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O_{в.}].$$

Молярная концентрация «воды в воде»

$$[\text{H}_2\text{O}_s] = n(\text{H}_2\text{O})/V = [(1\,000\text{ г}/18\text{ г/моль})]/1\text{ л} = 55,6\text{ моль/л}.$$

Таким образом, ионное произведение и константа кислотности воды отличаются в 55,6 раз, $K_a(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Очевидно, что эта же величина является и константой основности воды, $K_a(\text{H}_2\text{O}) = K_b(\text{H}_2\text{O})$.

2.2.1.2. Водородный показатель pH

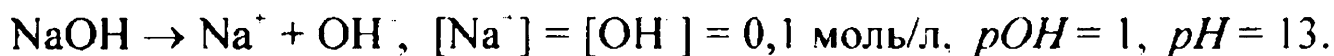
Общепринятой мерой кислотности (основности) водных растворов выбран отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации протонов, названный *водородным показателем*:

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

где pH читается как «пэ аш». Для гидроксид-ионов симметрично

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

Легко вычислить, что при стандартных условиях для воды в отсутствие растворённых кислот / оснований $pH = 7,0$; для 0,1 М раствора сильной кислоты HCl $pH = 1$. Для 0,1 М раствора сильного основания NaOH



Для любого водного раствора $pH + pOH = 14$ при ст. у.

Растворы, в которых $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, называют *кислыми*, если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – *щелочными*. Для стандартных условий растворы кислые, если $pH < 7$, и щелочные, если $pH > 7$ (табл. 2.6). При повышении температуры значение pH нейтрального раствора понижается вследствие роста K_w с температурой (табл. 2.4).

Таблица 2.6

Классификация кислотности растворов

Условия	Кислотность раствора		
	Кислый	Нейтральный	Щелочной
Любые	$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$
Ст. у. (25 °С, 1 бар)	$pH < 7$	$pH = 7$	$pH > 7$

В табл. 2.7 приведены примерные значения pH для различных растворов и веществ, используемых в химии и в быту.

Значения *pH* некоторых растворов и веществ

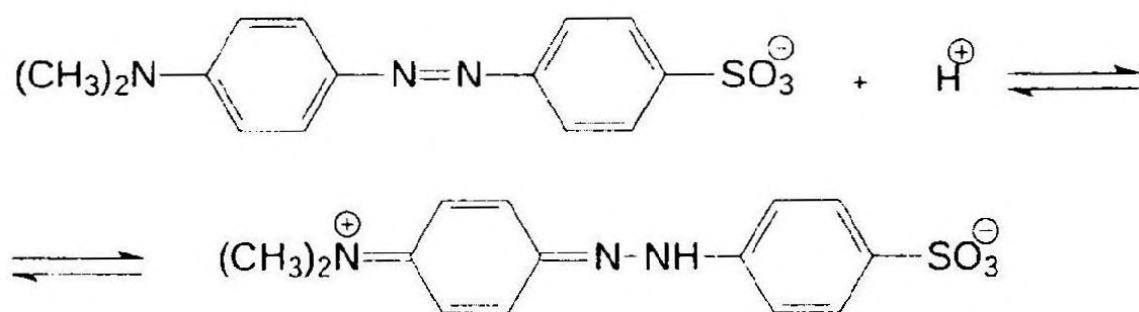
Вещество	<i>pH</i>
Концентрированные сильные кислоты	< 0
1 М сильные кислоты	0
Электролит для свинцовых аккумуляторов	~0,5
Желудочный сок	~1
Лимонный сок (5% р-р лимонной кислоты)	~2
Столовый уксус (~10 % мас. раствор CH_3COOH)	2,4
Кока-кола, пепси-кола	~3
Пиво	4,5
Кофе	5,0
Раствор борной кислоты H_3BO_3	~5
Чай	5,5
Кожа здорового человека	5,5
«Правильный» шампунь	5,5
Вода на воздухе (с естеств. содержанием CO_2)	5,5–6
Молоко	6,6–6,9
Слюна	6,8–7,4
Специально очищенная вода	7,0
Кровь	7,36–7,44
Морская вода	8,0
Раствор пищевой соды NaHCO_3	9–9,5
Раствор буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	~9,5
Мыло (жировое) для рук	9–10
Суспензия $\text{Mg}(\text{OH})_2$	10,5
Нашатырный спирт (раствор NH_3)	11,5
Раствор кальцинированной соды Na_2CO_3	~12
Отбеливатель (хлорная известь, $\text{CaCl}(\text{OCl})$)	12,5
1 М растворы щелочей	14
Концентрированные растворы щелочей	> 14

Отметим, что допустимый интервал значений pH для питьевой воды – от 6 до 9.

2.2.1.3. Измерение pH растворов

Каждый, кто пил чай с лимоном, видел процесс, используемый для измерения pH растворов: при добавлении лимона цвет чая становится более светлым, меняясь с тёмно-коричневого на светло-коричневый и даже оранжево-коричневый. Это содержащиеся в лимоне природные кислоты, прежде всего лимонная кислота $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$ взаимодействует с содержащимися в чае окрашенными природными соединениями, различными флавоноидами и/или танинами. И наоборот – при добавлении в чай пищевой соды, дающей слабощелочную среду, окраска чая заметно темнеет (возможно, некоторые недобросовестные предприятия питания пользуются этим эффектом для экономии заварки ☺). Известны и другие примеры изменения окраски природных веществ вследствие изменения кислотности, особенно для имеющих красную окраску природных соединений, содержащихся в чае каркаде, свёкле и др.

Вещества, изменяющие цвет при изменении pH раствора, называются **кисотно-основными индикаторами**. Разная окраска кислотной и основной форм индикатора, $Ind/Hind^+$ или $HInd/Ind^-$, обусловлена обычно изменениями в системе сопряжённых связей в органических молекулах вследствие присоединения или отрыва протона, например, как показано ниже на схеме:



Индикатор должен заметно изменять цвет при небольших концентрациях (т. е. иметь достаточно большой коэффициент экстинкции) в достаточно узком интервале pH , быть растворимым и устойчивым в растворе. Известно большое количество индикаторов, некоторые приведены в табл. 2.8. Для качественных оценок pH достаточно визуальных наблюдений, применение спектрофотометрии позволяет

определять pH количественно. Однако более удобный и распространённый способ измерения pH – потенциометрический, основанный на окислительно-восстановительном процессе $2H^+_{\text{в}}/H_2$, получивший название pH -метрии. Этот метод рассмотрен в посвящённой окислительно-восстановительным равновесиям главе 4.

Таблица 2.8

Некоторые распространённые индикаторы

Индикатор	Цвет кислой формы	pH перехода окраски	Цвет основной формы	pK_a
Тимоловый синий	Красный	1,2–2,8	Синий	1,7
Метиловый оранжевый	Красный	3,1–4,4	Оранжевый	3,7
Метиловый красный	Красный	4,2–6,3	Жёлтый	5,1
Бромтимоловый синий	Жёлтый	6,0–7,6	Синий	7,0
Феноловый красный	Жёлтый	6,4–8,2	Красный	8,0
Фенолфталеин	Бесцветный	8,3–10,0	Малиновый	9,4
Ализариновый желтый	Жёлтый	9,7–10,8	Красный	-

Раствор индикатора добавляют в аликвоту исследуемого раствора (его небольшая часть, взятая для пробы). Более удобно использовать индикаторную бумагу (смоченную раствором индикатора и предварительно высушенную).

Каждый конкретный индикатор имеет свою довольно узкую область значений pH , внутри которой происходит изменение окраски. Для качественного определения pH в широких пределах потребовалось бы применение нескольких индикаторов, что неудобно. Поэтому используют универсальные индикаторы – смесь разных индикаторов, составленную таким образом, чтобы окраска смеси заметно изменялась в широком интервале pH . Наиболее употребительна индикаторная бумага жёлтого цвета, изменяющая окраску от красной при pH 0–1 через оранжевую (в слабокислой среде) и жёлтую (в нейтральной) на зелёную в слабощелочной среде и синюю при pH 12–13.

Некоторые соединения-индикаторы имеют в своём составе несколько кислотно-основных групп и могут при изменении pH ме-

* При $pH < 0$ оранжевый, при pH 0–8 бесцветный, при 8–14 малиновый, при $pH > 14$ бесцветный.

нять окраску не один раз. Так, популярный фенолфталеин, использующийся даже на школьных уроках химии, обычно применяется для обнаружения щелочной среды по малиновому окрашиванию при $pH \geq 8$, в сильноокислой среде оранжевый, в сильнощелочной – бесцветный, см. примечание к табл. 2.8.

2.2.2. Расчет концентраций и pH растворов кислот и оснований

2.2.2.1. Сильные кислоты и основания

Сильные кислоты и сильные основания имеют очень большие константы диссоциации и диссоциируют в растворах полностью ($\alpha \rightarrow 1$), слабые кислоты и основания имеют константы кислотности / основности от 10^{-15} до 10^{-2} и диссоциируют частично ($\alpha < 1$).

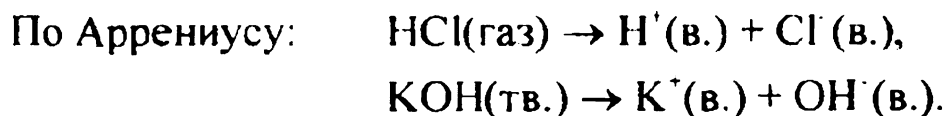
Перечислим самые распространённые **сильные кислоты**: растворы галогеноводородов: **HCl (соляная кислота), HBr, HI** из бескислородных; из кислородных **HClO₄, HMnO₄, HNO₃, H₂SO₄ и H₂SeO₄** (по первой ступени, по второй – «средней» силы). Это не исчерпывающий список; так, одна из самых сильных известных кислот – трифторметансульфоная, CF₃SO₃H, имеет $K_a = 8 \cdot 10^{14}$ ($pK_a \sim -15$).

К этому списку можно добавить кислоты с довольно большими $K_a \sim 1$, которые в разбавленных растворах диссоциированы почти полностью, соли сильных оснований которых практически не гидролизуются, и поэтому такие кислоты могут быть отнесены к сильным (если речь не идёт о каких-то конкретных задачах, требующих очень точных вычислений pH): **HSCN, HClO₃, HBrO₃, [H₂S₂O₈], [H₂S₂O₃], [H₂CrO₄], [H₂Cr₂O₇]** (квадратными скобками отмечены не существующие в индивидуальном состоянии кислоты; тем не менее их соли вполне устойчивы и даже распространены).

Сильные основания – щёлочи MOH (M – щелочные металлы) и, с некоторой долей условности, гидроксиды щелочноземельных металлов **Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂**. Собственно, и растворы других гидроксидов металлов, например, CuOH, Mg(OH)₂ или Fe(OH)₃ не содержат растворённых молекул и по признаку полноты диссоциации могли бы быть отнесены к сильным электролитам. Но все гидроксиды металлов, кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов, труднорастворимые, концентрация OH⁻ даже в их насыщенных растворах не превышает 10^{-4} моль/л, и относить их к сильным основаниям не принято.

Все остальные неорганические кислоты и основания – слабые.

Рассмотрим происходящие при растворении сильных кислот и оснований в воде процессы по Аррениусу и Брэнстеду.



Напомним еще раз, что в растворах сильных электролитов, к которым относятся сильные кислоты, сильные основания и почти все соли (кроме галогенидов ртути), содержатся только ионы растворённых веществ и молекулы растворителя, а молекул растворённых веществ нет. Приведённые выше уравнения отражают главное: в растворах кислот существуют гидратированные протоны, в растворах оснований – гидратированные гидроксид-ионы.

По Брэнстеду, ион гидроксония H_3O^+ – сильная кислота:



Для щелочей по Брэнстеду основаниями являются не гидроксиды металлов, а сами гидроксид-ионы:



Вода здесь является фазой постоянного состава и присутствует в огромном избытке по сравнению с $\text{H}_3\text{O}^+(\text{в.})$ или $\text{OH}^-(\text{в.})$ (формально $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6$ моль/л и изменяется в растворах, включая растворы кислот и оснований, на $\sim \pm 0,1$ моль/л, если растворы не слишком концентрированные – а такие мы не рассматриваем). Поэтому независимо от подхода, по Аррениусу или по Брэнстеду, в сильных кислотах концентрации $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (или $[\text{H}^+]$, что одно и то же) равны начальной концентрации кислоты c_{a0} :

$$[\text{H}^+] = c_{a0}.$$

В сильных основаниях концентрация гидроксид-ионов равна начальной концентрации основания c_{b0} :

$$[\text{OH}^-] = c_{b0}.$$

Например, для 0,02 М раствора KOH $[\text{OH}^-] = 0,02$ моль/л, $p\text{OH} = 1,7$, $p\text{H} = 12,3$; для 0,005 М Ba(OH)₂ $[\text{OH}^-] = 0,01$ моль/л, $p\text{OH} = 2$, $p\text{H} = 12$.

Чем больше концентрация сильной кислоты (основания), тем больше (причём прямо пропорционально) концентрация H^+ (OH^-). Степень диссоциации в растворах сильных кислот и оснований по определению равна 1 и не изменяется при добавлении в раствор

других сильных электролитов – если только они не реагируют друг с другом. Поэтому количество протонов в растворе сильной кислоты не изменяется при разбавлении и в присутствии растворов других сильных электролитов, таких как соли или другие кислоты.

Например, разбавление 0,1 М раствора HNO_3 в 10 раз приведёт и к уменьшению в 10 раз концентрации ионов H^+ и NO_3^- , с 0,1 до 0,01 моль/л, и к увеличению pH на 1. Если к 1 л 0,2 М раствора HCl добавить 0,1 моль HBr и 0,1 моль MgCl_2 , концентрации ионов в моль/л составят:

$$[\text{H}^+] = 0,3; [\text{Cl}^-] = 0,4; [\text{Br}^-] = 0,1; [\text{Mg}^{2+}] = 0,1.$$

2.2.2.2. Слабые одноосновные кислоты и однокислотные основания

В растворах слабых кислот и оснований диссоциация на ионы не полная и состоит из двух стадий: (1) растворение и (2) собственно диссоциация. Например, для уксусной кислоты



Концентрации H^+ , аниона и недиссоциированных молекул кислоты несложно вычислить, если известны значения констант кислотности, которые измерены или вычислены для очень многих кислот и оснований и приводятся в справочной литературе.

Рассчитаем эти концентрации для 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

Удобно вести рабочие записи под уравнением стадии (2), отмечая начальные концентрации всех участников процесса, их изменения и конечные (равновесные) значения в виде матрицы. Обозначим за x в моль/л равновесные значения концентрации протонов и анионов, $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$.

	CH_3COOH	$=$	H^+	$+$	CH_3COO^-
Начальные концентрации c_0	0,1		–		–
Изменение c_0	– x		x		x
Равновесные концентрации	$0,1 - x$		x		x

Тогда $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$, $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5} = x^2 / (0,1 - x)$. Задача сводится в общем виде к решению квадратного уравнения, здесь:

$$x^2 + 0,0000174x - 0,00000174 = 0.$$

Получаем $x = 1,31 \cdot 10^{-3}$ моль/л $= [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $pH = 2,9$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,0987$ моль/л, $\alpha = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / 0,1 \approx 0,013$.

Изложим полезный математический приём, позволяющий упростить и ускорить вычисления при расчёте концентраций. Можно проанализировать составленное в общем виде относительно x уравнение

$$x^2 + K_a x - K_a c_0 = 0$$

(предоставляем читателю проделать это упражнение самостоятельно, для чего достаточно владения анализом функций из основ высшей математики) и убедиться, что при $K_a/c_0 \ll 1$ (или, иначе, $|K_a| \ll |c_0|$) членом $K_a x$ можно пренебречь, и уравнение сводится к

$$x^2 - K_a c_0 \approx 0.$$

$$\text{Тогда } x^2 \approx \sqrt{K_a c_0}.$$

В рассмотренном примере коэффициент b квадратного уравнения много больше коэффициента c , $b = 0,0000174 \gg c = 0,00000174$ и мы можем записать $x \approx (0,1 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5})^{0,5} \approx 1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л – отличие от точного значения менее, чем на 1 %. На практике редко требуются расчёты концентраций с точностью выше 1 % или $\pm 0,01$ единиц pH . Поэтому для расчётов с такой точностью допустимо использовать приближённую формулу $x^2 \approx \sqrt{K_a c_0}$ при выполнении условия $|K_a| \ll |c_0|$ (отличие не менее 2–3 порядков), или $\alpha \ll 0,01$ (для менее точных оценок даже и при $\alpha \leq 0,01$). Конечно, нельзя пользоваться этим приближением при $K_a \sim c_0$ ($\alpha \sim 0,5$) и тем более при $K_a > c_0$ ($\alpha \rightarrow 1$)! Обратите внимание на задачу 35 к разделу 2.2 в конце главы.

Физический смысл приближения состоит в том, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты $[CH_3COOH]$ приблизительно равна начальной концентрации $c_0 = 0,1$ моль/л, так как $x \sim 10^{-5} \ll c_0 = 0,1$ и $0,1 - 0,00001 \approx 0,1$. В таких случаях

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA] \approx [H^+][A^-]/c_{0HA} = x^2/c_{0HA}$$

$$\text{и } x \approx \sqrt{K_a c_{0HA}} = [H^+] = [A^-].$$

Как правило, константы диссоциации большинства слабых кислот (и оснований) достаточно малы, $K_{дис.} \leq 10^{-4}$. Поэтому в не слишком разбавленных растворах ($c_0 \geq 0,001$ моль/л) молекулы слабых кислот и оснований находятся в растворе в недиссоциированной форме и только их незначительная доля ($\alpha \ll 1$) диссоциирует на ионы.

Рассмотрим более слабую, чем уксусная, синильную кислоту HCN ($K_a \approx 10^{-9}$). Рассчитаем концентрации всех частиц и pH для её 0,1 М раствора.

	HCN	$=$	H^+	$+$	CN^-
Начальные концентрации c_0	0,1		—		—
Изменение c_0	$-x$		x		x
Равновесные концентрации	$0,1 - x$ $\approx 0,1$		x		x

$K_a \approx 10^{-9} = [\text{H}^+][\text{CN}^-]/[\text{HCN}] \approx [\text{H}^+][\text{CN}^-]/c_{0\text{HCN}}$ и получаем $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = 10^{-5}$ моль/л, $pH = 5$ — раствор менее кислый, чем раствор уксусной кислоты той же концентрации, что естественно, так как константа кислотности меньше на четыре порядка: $\alpha = 10^{-5}/0,1 = 10^{-4}$.

Если кислота достаточно сильная, её начальная концентрация не слишком велика, а степень диссоциации не настолько мала, чтобы можно было считать большую часть молекул кислоты недиссоциированными. В этом случае следует составить и решить квадратное уравнение. Например, вычислим концентрацию всех частиц в 0,1 М растворе HIO_3 ($K_a = 0,169$):

$$K_a = 0,169 = x^2/(0,1 - x), \text{ откуда } x^2 + 0,169x - 0,0169 = 0.$$

Отсюда $x = [\text{H}^+] = [\text{IO}_3^-] = 0,0705$ моль/л — более кислый раствор, чем растворы HCN и CH_3COOH такой же концентрации; $\alpha = 0,705 \approx 71\%$, $[\text{HIO}_3] = 0,0295$ моль/л, $pH = 1,2$.

В общем виде для расчетов $K_a = x^2/(c_{0\text{H.A}} - x)$, где $x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-]$.

Итак, чем больше K_a , тем больше концентрация ионов при одинаковой начальной концентрации, тем больше в растворе H^+ , тем раствор кислее — кислота тем сильнее, чем больше константа её диссоциации.

В общем зависимость степени диссоциации от начальной концентрации слабого электролита описывается *законом Оствальда*. Так как $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c_0$ по определению, $[\text{HA}] = (1 - \alpha)c_0$,

$$[\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = (\alpha c_0)^2/(1 - \alpha)c_0 = \alpha^2 c_0/(1 - \alpha) = K_a.$$

Если $\alpha \ll 1$ (подробно рассмотренный выше случай, когда $[\text{HA}] \approx c_0$), то

$$K_a \approx \alpha^2 c_0 \text{ и } \alpha \approx \sqrt{K_a/c_0}.$$

Из закона Оствальда видно, что в общем случае степень диссоциации увеличивается при разбавлении (т. е. уменьшении c_0) как корень приведённого выше квадратного (относительно α) уравнения. В предельном случае очень слабых электролитов, когда $\alpha \ll 1$ и $[HA] \approx c_0$, α обратно пропорционально корню квадратному из начальной концентрации c_0 .

Концентрация $[H^+]$ для слабых кислот уменьшается с уменьшением начальной концентрации кислоты, но, в отличие от сильных кислот, не прямо пропорционально. Если уменьшить начальную концентрацию HCN по сравнению с рассмотренным выше примером в 100 раз, до 0,001 моль/л, то $[H^+] \approx \sqrt{0,001 \cdot 10^{-9}} = 10^{-6}$ моль/л – концентрация H^+ уменьшилась не в 100, а в $\sqrt{100} = 10$ раз. Степень диссоциации с уменьшением c_{HNA} , наоборот, возрастает в те же 10 раз, $\alpha \approx 10^{-6} / 0,001 = 10^{-3}$ (для 0,1 М раствора $\alpha = 10^{-4}$).

Все уравнения применимы и к слабым основаниям – достаточно заменить K_a на K_b , а концентрации $[HA]$, $[H^+]$ и $[A^-]$ на $[B]$, $[OH^-]$ и $[BH^+]$ соответственно:

$$B + H_2O_{\text{ж}} = BH^+ + OH^-;$$

$$K_b = [BH^+][OH^-]/[B] = x^2/(c_{\text{ОВ}} - x) \approx x^2/c_{\text{ОВ}};$$

$$\alpha = [BH^+]/c_{\text{ОВ}}.$$

Например, рассчитаем концентрации всех частиц, pH и степень ионизации для 0,1 М раствора аммиака, для которого $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

	NH_3	+	$H_2O_{\text{ж}}$	=	NH_4^+	+	OH^-
Начальные концентрации c_0	0,1				-		-
Изменение c_0	-x				x		x
Равновесные концентрации	$0,1 - x \approx 0,1$				x		x

$$K_b = 2 \cdot 10^{-5} = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3] = x^2/(0,1 - x) \approx x^2/0,1.$$

Отсюда $[NH_4^+] = [OH^-] \approx \sqrt{K_b c_0} = \sqrt{2 \cdot 0,1 \cdot 10^{-5}} = 1,41 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\alpha = 0,0141 = 1,41 \%$, $pOH = 2,85$, $pH = 11,15$. Мы вполне могли воспользоваться приближённым выражением для расчёта концентраций, так как выполняется условие $K_b = 2 \cdot 10^{-5} \ll c_0 = 0,1$. Окончательным критерием применимости приближения $x \approx \sqrt{K_b c_0}$ являются сами величины рассчитанных концентраций и α : если $\alpha \ll 1$ (у нас это так, $\alpha = 0,014$, на два порядка меньше 1) и величи-

ны $x \ll c_0$ (у нас $x = 1,41 \cdot 10^{-3}$ на два порядка меньше $c_0 = 0,1$), то приближение использовано корректно.

Приведём пример некорректного использования приближения при расчёте концентраций. Пусть требуется рассчитать концентрации частиц в 0,001М растворе кислоты НХ с константой кислотности $K_a = 0,4$. Если попробовать использовать приближённую формулу, получим $[H^+] = [X^-] \approx \sqrt{0,001 \times 0,4} = 0,02$ моль/л – но это очевидный абсурд, так как превышает начальную концентрацию.

Степень ионизации увеличивается для растворов кислот и оснований данной концентрации с ростом температуры (что мы уже рассматривали на примере воды).

2.2.3. Гидролиз солей

2.2.3.1. Равновесия в водных растворах хорошо растворимых солей

Соли – сильные электролиты. Равновесия в растворах сильных электролитов рассмотрены в разделе 1.3.3. Здесь мы остановимся только на кислотно-основных процессах в растворах хорошо растворимых солей. Для хорошо растворимых соединений (хорошая растворимость – условно не менее 0,01 моль/л) можно опустить самый первый процесс, растворения. Везде подразумевается, что соль уже исходно находится в растворённом состоянии, например, $Na^+_{в.} + Cl^-_{в.}$, $2Fe^{3+}_{в.} + 3SO_4^{2-}_{в.}$ или $NH_4^+_{в.} + NO_3^-_{в.}$.

Как подробно рассмотрено в разделе 2.1.1, анионы слабых кислот являются основными формами соответствующей кислоты, которые отличаются по составу на протон H^+ . Например, Cl^-/HCl , CN^-/HCN , HSO_4^-/H_2SO_4 , SO_4^{2-}/HSO_4^- , CH_3COO^-/CH_3COOH , и т. п. Катионы слабых оснований являются кислотными формами соответствующих оснований, например, $Fe^{3+} \cdot 6H_2O/Fe \cdot 5H_2O(OH)^{2+}$, $Fe \cdot 5H_2O(OH)^{2+}/Fe \cdot 4H_2O(OH)_2^+$, $Fe \cdot 4H_2O(OH)_2^+/Fe \cdot 3H_2O(OH)_3$, NH_4^+/NH_3 и т. п. Чёткое усвоение этих основных понятий: кислота – основание (по Брёнстеду) и того, что при любом кислотно-основном процессе переносится H^+ от кислотной формы первой сопряжённой пары к основной второй – ключ к пониманию гидролиза солей в растворах.

Гидролиз солей – это перенос протона H^+ в их водных растворах от более кислотной формы к более основной; от воды к

аниону или от катиона* к воде. Часто термин «гидролиз» понимают в более широком смысле, как взаимодействие с водой вообще, а не только кислотно-основное, но здесь мы придерживаемся приведённой узкой трактовки.

Анион любой слабой кислоты НА представляет собой её сопряжённую основную форму и способен принимать от молекул воды протон:

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ – это *гидролиз по аниону*.

Например, $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ или в молекулярной форме $KCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + KOH$.

Симметрично для катионов оснований

$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ – *гидролиз по катиону*.

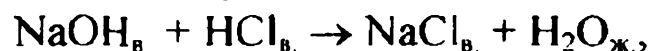
Например, $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ или в молекулярной форме $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + HCl$.

Важно понимать, что в водном растворе KCN не превращается полностью в кислоту и щёлочь; приведённое уравнение отражает равновесие (что подчёркнуто использованием стрелок вместо знака равенства). Величины равновесных концентраций аниона, кислоты и гидроксида определяются в каждом конкретном случае величинами константы кислотности (или основности) и начальной концентрацией соли.

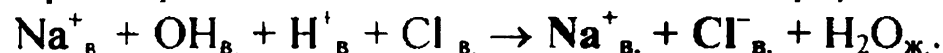
2.2.3.2. Соли сильных оснований и сильных кислот

Если катион принадлежит сильному основанию, а анион – сильной кислоте, то при растворении такой соли происходит только диссоциация на ионы и не происходит никаких иных кислотно-основных процессов. Например, в 0,03 М растворе NaCl $[Na^+] = [Cl^-] = 0,03$ моль/л, *pH* равен *pH* воды, т. е. 7. Аналогично в 0,4 М растворе $Ba(NO_3)_2$ $Ba(NO_3)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^-$, $[Ba^{2+}] = 0,4$ моль/л, $[NO_3^-] = 0,8$ моль/л, *pH* = 7.

Гидролиза солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, не происходит; наоборот, для них практически полностью и необратимо протекает обратный процесс – нейтрализация между сильными кислотами и сильными основаниями:

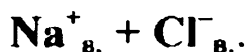


который правильнее записывать в ионной форме:



* В рамках подхода Брёнстеда следует рассматривать гидратированный катион, например, $Fe^{3+} + H_2O$ (точнее, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$).

Из этой записи видно, что состояние соли сильной кислоты и сильного основания, NaCl, одинаково в водном растворе, независимо от способа получения этого раствора – реакцией между кислотой и основанием или растворением в воде соли. В любом случае соль в растворе существует в форме катионов и анионов и в никакой больше:

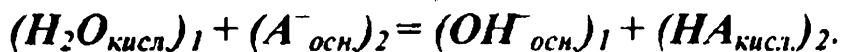


2.2.3.3. Соли сильных оснований и слабых кислот (гидролиз по аниону)

Рассмотрим соль МА, образованную сильным основанием МОН и слабой кислотой НА. В растворе она существует в форме катионов и анионов



Катион сильного основания M^+ не гидролизует и можно его далее не рассматривать, сосредоточившись на превращениях аниона A^- . Частица НА – кислота, следовательно, частица A^- является основной формой этой кислоты, $\text{HA}_{\text{кисл.}}/\text{A}^-_{\text{осн.}}$. Основание по Брёнстеду присоединяет протоны от кислот. В водных растворах солей имеется огромный избыток кислоты (и одновременно основания) – это сама вода. Как показано в разделе 2.1.1 и 2.2.1, вода обладает кислотными свойствами, отдавая протон более сильным основаниям, которыми являются анионы слабых кислот (одновременно вода обладает и основными свойствами):



Это типичный кислотно-основный процесс с переносом протона от первой сопряжённой кислотно-основной пары, $(\text{H}_2\text{O}_{\text{кисл.}}/\text{OH}^-_{\text{осн.}})_1$, ко второй, $(\text{A}^-_{\text{осн.}}/\text{HA}_{\text{кисл.}})_2$. Иначе: **гидролиз аниона слабой кислоты – это перенос протона от воды к этому аниону.**

Особенность только в терминологии – этот процесс называли гидролизом соли (в данном случае гидролизует анион) и присвоили константе равновесия этого процесса специальное название – константа гидролиза и обозначение K_h (от англ. *hydrolysis* – гидролиз):

$$K_h = [\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{A}^-]$$

Найдём связь между гидролизом по аниону и константой (силой) соответствующей кислоты. Для этого домножим числитель и знаменатель уравнения гидролиза по аниону на одно и то же число – концентрацию H^+ в растворе:

$$K_h = [\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] / ([\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]) = K_w / K_a$$

Полученное уравнение справедливо не только для гидролиза и имеет более общий характер: оно связывает константу кислотности кислоты HA , $K_a(HA)$, с константой основности сопряжённого основания A^- , $K_b(A^-) = K_b$. Произведение этих констант сопряжённых форм в водном растворе всегда равно K_w ! Чем слабее кислота, тем сильнее сопряжённое основание – и тем сильнее будет гидролизован анион.

Теперь легко найти константы гидролиза анионов любых слабых кислот, если известны их константы кислотности. Например, определим из справочных данных по K_a соответствующих кислот константы гидролиза цианида CN^- , ацетата CH_3COO^- , иодата IO_3^- :

$$K_b(CN^-) = 10^{-14}/10^{-9} = 10^{-5}; K_b(CH_3COO^-) = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10};$$

$$K_b(IO_3^-) \approx 10^{-14}/0,2 = 5 \cdot 10^{-14}.$$

Итак, чем слабее кислота, тем сильнее гидролизован соответствующий анион. Для довольно сильной кислоты HIO_3 константа гидролиза очень мала – таким гидролизом обычно можно пренебречь. Впрочем, интересующиеся могут сами вычислить концентрации частиц, степень гидролиза α_h и pH среды для разных концентраций различных солей слабых кислот.

Ограничимся одним примером: рассчитаем концентрации всех частиц, степень гидролиза и pH для 0,1 М раствора цианида любого сильного основания (например, KCN).

$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$ – диссоциация, $[K^+] = [CN^-] = c_0 = 0,1$ моль/л.

Катион K^+ – от сильного основания KOH , не гидролизуется.

Анион CN^- – от слабой кислоты HCN , принимает протон от воды:



$$0,1 \quad \quad \quad - \quad \quad -$$

$$-x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

$$0,1 - x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

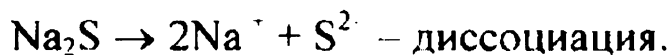
$$K_b(CN^-) = 10^{-5} = [HCN][OH^-]/[CN^-] = x^2/(0,1-x) \approx x^2/0,1.$$

Использование приближения $0,1 - x \approx 0,1$ допустимо, так как выполняется условие $K_b = 10^{-5} \ll c_0 = 0,1$.

Получаем $[OH^-] = [HCN] = 0,001$ моль/л, $pOH = 3$, $pH = 11$.

Для любой соли слабой кислоты и сильного основания вследствие гидролиза аниона образуется некоторое количество сопряженной кислотной формы – недиссоциированной кислоты и равное количество гидроксид-ионов. Среда при гидролизе по аниону – щелочная!

Если анион образован от многоосновной кислоты, то возможно несколько ступеней гидролиза. Например, рассмотрим процессы, происходящие при растворении сульфидов и карбонатов с катионами, соответствующими сильным основаниям. Известно, что для H_2S $K_{a1} \approx 10^{-7}$, $K_{a2} \approx 10^{-13}$. Тогда для сульфида натрия



$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ — 1-я ступень гидролиза с константой $K_{h1} = K_w/K_{a2} = 10^{-14}/10^{-13} = 10^{-1} = K_b(\text{S}^{2-})$;

$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ — 2-я ступень гидролиза с константой $K_{h2} = K_w/K_{a1} = 10^{-14}/10^{-7} = 10^{-7} = K_b(\text{HS}^-)$.

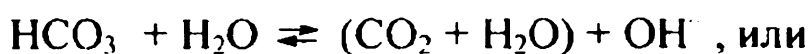
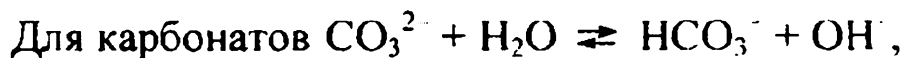
Уравнение второй ступени гидролиза показывает, почему водные растворы растворимых сульфидов имеют характерный запах сероводорода.

При первой ступени гидролиза имеется сопряжённая кислотно-основная пара $\text{S}^{2-}/\text{HS}^-$, при второй — $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$. Поскольку гидросульфид HS^- более слабая кислота ($K_{a2} \approx 10^{-13}$), чем сероводород ($K_{a1} \approx 10^{-7}$), то соответствующая гидросульфиду основная форма — сульфид-ион S^{2-} — является более сильным основанием, чем HS^- , сопряжённый более сильной кислоте — сероводороду. Следовательно, первая ступень гидролиза протекает всегда в большей степени, чем последующие (как было и для ступеней диссоциации многоосновных кислот по той же самой причине).

Алгоритм расчёта концентраций и pH для растворов солей многоосновных кислот такой, как изложен далее в *разделе 2.3.1* для многоосновных кислот. Оценить pH можно из первой ступени гидролиза:

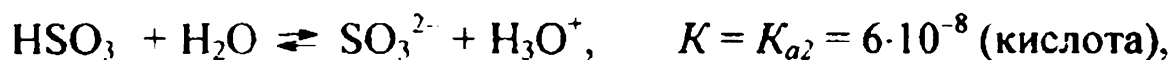
$$K_{h1} = 10^{-1} = [\text{HS}^-][\text{OH}^-]/[\text{S}^{2-}] = x^2/(c_0 - x),$$

где $x = [\text{HS}^-] = [\text{OH}^-]$.

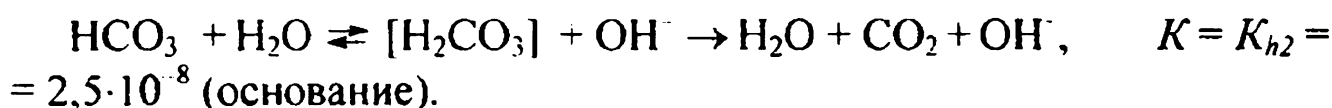
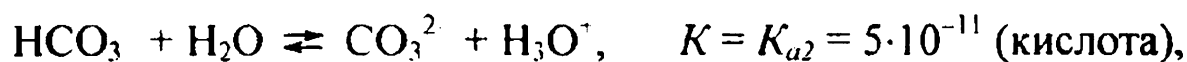


Первая ступень гидролиза протекает в большей степени, чем вторая, и pH раствора карбонатов определяется первой ступенью гидролиза. Вторая показывает, каким образом могут происходить процессы обмена между карбонатными минералами и атмосферой.

Как уже обсуждалось в *разделе 2.1.3.3*, анионы кислых солей амфотерны, обладают одновременно и кислыми, и основными свойствами. Поэтому определить, будет ли раствор кислой соли кислым или щелочным без значений констант кислотности невозможно. Рассмотрим это на примерах растворов гидросульфитов и гидрокарбонатов. По справочным данным, для H_2SO_3 , кислоты «средней» силы $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$; для более слабой угольной кислоты $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$.



Сравнение констант показывает, что в растворах гидросульфитов сильных оснований среда кислая, так как $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8} > K_{h2} = 5 \cdot 10^{-13}$.

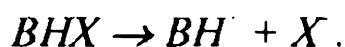


Для гидрокарбонатов ситуация оказывается обратной – среда щелочная (хотя это кислые соли по классификации), потому что гидролиз гидрокарбоната $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_2 + \text{OH}^-$ ($K_h = 2,5 \cdot 10^{-8}$) преобладает над его кислотной диссоциацией $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ ($K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$). Поэтому для понижения кислотности желудка медики вполне обоснованно прописывают пищевую соду – NaHCO_3 .

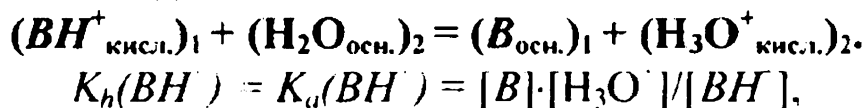
Так как константы гидролиза увеличиваются с ростом температуры, увеличивается при нагревании и степень гидролиза. Согласно закону Оствальда (см. *раздел 1.3.2*), степень гидролиза увеличивается с уменьшением концентрации соли. Уменьшить протекание гидролиза аниона или даже предотвратить его можно по принципу Ле Шателье, увеличив *pH* раствора за счет добавления сильной щёлочи.

2.2.3.4. Соли слабых оснований и сильных кислот (гидролиз по катиону)

Рассмотрим симметричный случай, соль ВНХ , образованную слабым основанием В и сильной кислотой НХ . В растворе она существует в форме катионов и анионов



Анион сильной кислоты X^- не гидролизуется и можно его далее не рассматривать, сосредоточившись на превращениях катиона BH^+ . Частица B – основание; следовательно, частица BH^+ является кислотной формой этой пары, $BH^+_{\text{кисл.}}/B_{\text{осн.}}$. Гидролиз катиона слабого основания – это перенос протона с него к более сильному основанию – воде:



или, что тоже самое,

$$K_h(BH^+) = [B] \cdot [H^+] / [BH^+].$$

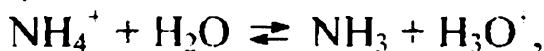
Домножив числитель и знаменатель уравнения гидролиза по катиону на одно и то же число – концентрацию $[OH^-]$ в растворе, получим связь между константой гидролиза катиона BH^+ K_h и константой основности соответствующего основания B K_b :

$$K_h = [B] \cdot [H^+] \cdot [OH^-] / [BH^+] \cdot [OH^-] = K_w / K_b.$$

Рассчитаем концентрации всех частиц, степень гидролиза и pH для 0,1 М раствора хлорида аммония NH_4Cl , соли сильной кислоты HCl и слабого основания NH_3 . Для аммиака $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, константа гидролиза $K_h = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10}$.

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$, диссоциация, $[NH_4^+] = [Cl^-] = c_0 = 0,1$ моль/л.

Анион Cl^- – от сильной кислоты, не гидролизуется. Катион NH_4^+ – от слабого основания NH_3 , отдаёт протон воде:



или сокращённо уравнение гидролиза катиона аммония (оно же уравнение кислотной диссоциации кислоты по Брёнстеду NH_4^+) обычно записывают как



$$K_h(NH_4^+) = 5 \cdot 10^{-10} = [NH_3][H^+] / [NH_4^+] = x^2 / (0,1 - x) \approx x^2 / 0,1.$$

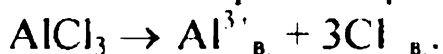
Использование приближения $0,1 - x \approx 0,1$ допустимо, так как выполняется условие $K_h = 5 \cdot 10^{-10} \ll c_0 = 0,1$.

Получаем $[NH_3] = [H^+] = 7,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $pH = 5,2$.

Для любой соли слабого основания и сильной кислоты вследствие гидролиза катиона образуется некоторое количество сопря-

жённой основной формы – недиссоциированного основания и равное количество H^+ . Среда при гидролизе по аниону – кислая!

Рассмотрим пример ступенчатого гидролиза катиона металла, например, Al^{3+} , образующегося в водных растворах $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ и других солей алюминия и сильных кислот. Для определённости выберем хлорид алюминия. Процесс диссоциации



В водных растворах катионы металлов не просто акватированы, связь их с молекулами воды – ковалентная, по донорно-акцепторному механизму, т. е. достаточно сильная; фактически это гексаакваалюминий(+3) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Но для рассмотрения гидролиза существенна не сила связывания катиона с сольватирующими молекулами воды, а сам факт такой связи. Важно, что индекс «в.», пусть и опускаемый обычно, означает наличие избытка молекул H_2O в растворе. Поэтому далее в уравнениях указывается связанная с катионом вода (её конкретное количество не существенно). Соответствующее основание $Al(OH)_3$ трёхкислотное, поэтому имеется три ступени гидролиза катиона:

- 1) $Al^{3+} \cdot H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$,
- 2) $Al(OH)^{2+} \cdot H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + H^+$,
- 3) $Al(OH)_2^+ \cdot H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + H^+$.

Константы гидролиза последовательно уменьшаются,

$$K_{h1} = [Al(OH)^{2+}][H^+]/[Al^{3+}] = 1 \cdot 10^{-5},$$

$$K_{h2} = [Al(OH)_2^+][H^+]/[Al(OH)^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6},$$

$$K_{h3} = [Al(OH)_3][H^+]/[Al(OH)_2^+] = 1 \cdot 10^{-6}.$$

Однако это уменьшение не на несколько порядков, как это характерно для констант кислотности неорганических кислот. И хотя именно первая ступень гидролиза вносит наибольший вклад в подкисление раствора, при точном расчёте концентраций и pH этого раствора нельзя ограничиться только первой ступенью гидролиза. Следует составить и решить соответствующую систему уравнений. Можно только очень грубо оценить pH раствора соли алюминия: для 0,1 М раствора $[H^+] \geq (0,1 \cdot 10^{-5})^{0,5} \approx 10^{-3}$ моль/л, $pH \leq 3$. Конечно, растворы солей алюминия, как и других катионов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и др.), с сильными кислотами всегда будут кислыми.

Так как водопроводные трубы обычно стальные и процесс коррозии железа в некоторой степени всегда происходит, то из-за на-

личия солей железа водопроводная вода обычно слабокислая. Кроме этого, если не принимать специальных мер, в воде всегда присутствует некоторое количество растворённого углекислого газа. Поэтому вода из водопровода и даже дистиллированная (специально перегнанная для очистки от нелетучих примесей) вода обычно имеет pH в интервале 5-6. Это совершенно не опасно для человеческого организма, так как в желудке присутствует раствор сильной кислоты – соляной – с pH около 1 ☺.

Равновесия 1–3 могут быть сдвинуты вправо: увеличением температуры или подщелачиванием раствора (например, добавлением слабого основания – аммиака или растворимого карбоната). При этом может произойти полный и необратимый гидролиз, т. е. образование трудно растворимого гидроксида $Al(OH)_3$ тв. – но это тема рассматривается в главе 3. Соответственно, для уменьшения гидролиза катиона раствор следует подкислить, что удобнее всего сделать добавлением незначительного количества сильной кислоты.

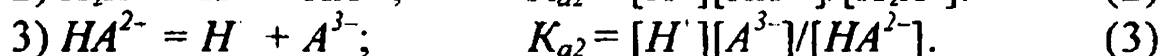
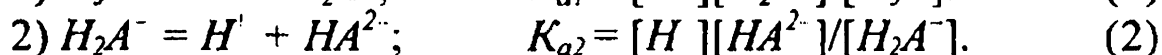
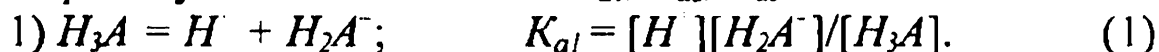
2.3. Сложные кислотно-основные равновесия

К сложным относят такие равновесия, в которых по крайней мере один компонент участвует более чем в одном независимом процессе.

2.3.1. Многоосновные кислоты

Многоосновные кислоты диссоциируют в несколько ступеней, и продуктом каждой ступени является H^+ : участвуя в нескольких равновесиях, «связывает» их в единую систему. Как мы увидим, суммарная концентрация H^+ вовсе не является суммой концентраций протонов, вычисляемых при независимом рассмотрении каждой ступени.

Рассмотрим случай трёхосновной кислоты H_3A . Пусть известна начальная концентрация кислоты в растворе c_0 [моль/л] и константы всех трёх ступеней диссоциации K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} .



Уравнения 1) – 3) могут быть объединены в процесс полной диссоциации кислоты:



который является суммой всех ступеней диссоциации. Константа этого суммарного процесса называется константой полной диссоциации. Вследствие закона Гесса энергия Гиббса суммарного процесса является суммой энергий Гиббса всех ступеней диссоциации, а константа – произведением констант ступеней:

$$K_{\Sigma} = [H^+]^3[A^{3-}]/[H_3A] = K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}.$$

Имеется три уравнения (1) – (3) для определения пяти неизвестных величин $[H^+]$, $[H_2A^-]$, $[HA^{2-}]$, $[A^{3-}]$ и $[H_3A]$. Не хватает ещё двух уравнений. Одно получаем из условий материального баланса (в закрытой системе количество кислотных остатков А не изменяется):

$$[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] = c_0. \quad (4)$$

Пятое уравнение следует из условия электронейтральности (баланса) зарядов – макроскопическая система должна быть нейтральна, количество (и концентрации) положительных и отрицательных зарядов должны быть равны:

$$[H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] = [H^+]. \quad (5)$$

Далее остаётся решить систему из пяти уравнений с пятью неизвестными. Система нелинейная, но современные вычислительные методы позволяют достаточно точно решать такие системы численными методами, с помощью соответствующих компьютерных программ.

Изложенный подход – общий для нахождения равновесных концентраций и состоит в следующем:

1. Выписываем уравнения всех независимых равновесий.
2. Определяем известные и неизвестные величины (в примере выше известна начальная концентрация и константы всех равновесий и неизвестны равновесные концентрации, но могут быть и иные условия задачи – известны некоторые равновесные концентрации, но неизвестна начальная, или неизвестны некоторые константы и т. п.).
3. Выражаем константы равновесия через соответствующие равновесные концентрации и получаем столько уравнений, сколько имеется в системе независимых равновесий.
4. Дополняем систему уравнений уравнениями материального баланса (в нашем примере мы могли составить одно такое уравнение, баланс по А; но в общем их может быть несколько).
5. Если уравнений не хватает (меньше, чем неизвестных), добавляем уравнение электронейтральности. Далее аналитически или численно решается полученная система уравнений.

На практике можно с достаточной степенью точности оценивать концентрации всех частиц и pH растворов многоосновных кислот без составления нелинейной системы уравнений. Для многоосновных неорганических кислот константы кислотности каждой последующей ступени обычно значительно меньше, чем предыдущей^{*}. Например, в ряду $H_3PO_4 - H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ кислотность уменьшается так: $K_{a1} = 7 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$. Поэтому концентрация H^+ и pH раствора для многоосновных кислот, как правило, определяется первой ступенью диссоциации по двум причинам: наибольшая константа диссоциации – первая, и вследствие этого первая ступень диссоциации подавляет последующие в соответствии с принципом Ле Шателье.

Покажем пример такой оценки концентраций всех частиц и pH для 0,1 М раствора ортованадиевой кислоты H_3VO_4 , $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-4}$; $K_{a2} = 3 \cdot 10^{-10}$; $K_{a3} = 4 \cdot 10^{-15}$.

Обозначим, что на первой ступени образуется (в моль/л) x H^+ и $H_2VO_4^-$, на второй образуется y H^+ и HVO_4^{2-} (и соответственно расходуется столько же $H_2VO_4^-$), на третьей образуется z H^+ и VO_4^{3-} (и соответственно расходуется столько же HVO_4^{2-}). Здесь мы воспользовались, хотя и неявно, уравнениями материального баланса.

1 ступень	H_3VO_4	=	H^+	+	$H_2VO_4^-$
Начальная концентрация	0,1		-		-
Изменение концентрации	$-x$		x		x
Равнов. (суммарная) конц.	$0,1 - x$		$x + y + z$		$x - y$
2 ступень	$H_2VO_4^-$	=	H^+	+	HVO_4^{2-}
Начальная концентрация	x		x		-
Изменение концентрации	$-y$		y		y
Равнов. (суммарная) конц.	$x - y$		$x + y + z$		$y - z$

* Причина последовательного понижения констант диссоциации состоит в том, что первый протон отрывается от нейтральной молекулы, а последующие – от аниона с последовательно увеличивающимся зарядом. Энергия гетеролитической диссоциации последовательно увеличивается. Этот эффект уменьшается для крупных молекул. Для органических дикарбоновых кислот $HCOO-R-COOH$ при достаточно длинном R две карбоксильных группы диссоциируют независимо друг от друга с K_a примерно такой же, как у уксусной кислоты.

3 ступень	HVO_4^{2-}	$=$	H^+	$+$	VO_4^{3-}
Начальная концентрация	y		$x + y$		$-$
Изменение концентрации	$-z$		z		z
Равнов. (суммарная) конц.	$y - z$		$x + y + z$		z

В итоге равновесные концентрации составляют:

$$[\text{H}^+] = x + y + z;$$

$$[\text{H}_2\text{VO}_4] = x - y;$$

$$[\text{HVO}_4^{2-}] = y - z;$$

$$[\text{VO}_4^{3-}] = z;$$

$$[\text{H}_3\text{VO}_4] = 0,1 - x.$$

Если подставить их в соответствующие выражения для констант равновесия для K_{a1} , K_{a2} и K_{a3} , получим систему с тремя неизвестными: x , y и z , которая может быть решена точно. Но можно упростить задачу, если использовать условия $K_{a1} \ll c_0$ и $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$. Из первого условия вытекает, что:

$$x \ll 0,1 \text{ и } [\text{H}_3\text{VO}_4] = 0,1 - x \approx 0,1 \text{ моль/л.}$$

Из второго условия следует, что $y \ll x$ и $z \ll y$, и тогда $[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{VO}_4] \approx x$; $[\text{HVO}_4^{2-}] \approx y$;

Подставим x , y , z в выражения для соответствующих констант: $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-4} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{VO}_4]/[\text{H}_3\text{VO}_4] \approx x^2/0,1$

$$\text{и } x \approx \sqrt{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} \approx 4,5 \cdot 10^{-3}.$$

$$K_{a2} = 3 \cdot 10^{-10} = [\text{H}^+][\text{HVO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{VO}_4] \approx xy/x \approx y.$$

$$K_{a3} = 4 \cdot 10^{-15} = [\text{H}^+][\text{VO}_4^{3-}]/[\text{HVO}_4^{2-}] \approx xz/y,$$

$$z \approx 4 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 10^{-10} / 4,5 \cdot 10^{-3} \approx 2,7 \cdot 10^{-22}.$$

Ответ: $[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{VO}_4] \approx 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} \approx 2,35$; $[\text{HVO}_4^{2-}] \approx 3 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $[\text{VO}_4^{3-}] \approx 2,7 \cdot 10^{-22}$ моль/л.

Проанализируем полученные цифры. Оценим степени диссоциации по каждой из трёх ступеней:

$$\alpha_1 = 0,045 = 4,5 \cdot 10^{-2};$$

$$\alpha_2 = 3 \cdot 10^{-9};$$

$$\alpha_3 = 2,7 \cdot 10^{-21}.$$

Концентрация протонов создаётся всеми ступенями, но вклад даже второй (не говоря о третьей) уступает первой ступени на семь порядков – поэтому совершенно корректно использовать изложенный приближённый подход. Полученные численные значения отли-

чаются от точных корней системы уравнений на незначимые для практики величины.

Отдельно отметим, что все протоны неразличимы, и находить их концентрацию как сумму трёх отдельных концентраций, рассматривая ступени отдельно и независимо, ошибочно!

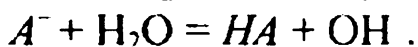
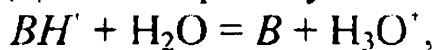
Если рассмотреть более разбавленный раствор, например, 0,001 М $[\text{H}_3\text{VO}_4]$, то её диссоциация по первой ступени будет значительной, условие $\alpha \ll 1$ (или $K_a \ll c_0$) уже не выполняется, $[\text{H}_3\text{VO}_4] = 0,001 - x \neq 0,001$ даже приближённо, и для оценки концентраций $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{VO}_4^-]$ и $[\text{H}_3\text{VO}_4]$ требуется «честно», без упрощений, решить соответствующее квадратное уравнение. Изложенный упрощённый подход неприменим, если константы ступеней близки между собой – тогда требуется использовать общий подход для составления системы из достаточного количества уравнений с привлечением уравнений материального баланса и электронейтральности, как изложено в начале этого раздела.

2.3.2. Соли слабых оснований и слабых кислот (гидролиз по катиону и аниону)

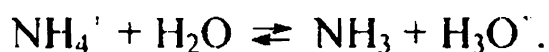
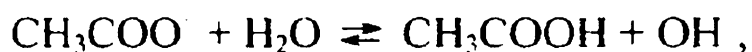
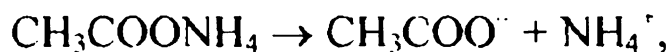
Даже соли ВНА слабых кислот НА и слабых оснований В в растворе полностью диссоциируют на ионы:



Далее гидролизуются и анион, и катион:



Эти процессы, гидролиз аниона слабой кислоты и катиона слабого основания, рассмотрены выше в разделах 2.2.3.3 и 2.2.3.4. Например, в ацетате аммония:



Значение кислотности среды определяется той константой гидролиза (катиона или аниона), которая больше. Если преобладает гидролиз катиона – среда будет кислой, аниона – щелочной. Но даже если константы гидролиза катиона и аниона совпадают и такой раствор оказывается нейтральным, это не означает отсутствия гид-

ролиза! Наоборот, он протекает и по аниону, и по катиону, образуются недиссоциированные кислота и основание, хотя среда при этом может быть нейтральной. Концентрация недиссоциированных форм кислоты и основания тем выше, чем больше константы гидролиза. Этим – наличием недиссоциированных форм – отличаются гидролизованные и по катиону, и по аниону растворы солей слабого основания и слабой кислоты от негидролизованных растворов солей сильного основания и сильной кислоты. Растворы последних содержат только ионы и не содержат недиссоциированных кислотно-основных форм.

Ещё одно отличие – взаимное влияние процессов гидролиза катиона и аниона друг на друга. При гидролизе катиона образуются протоны, при гидролизе аниона – гидроксид-ионы. Они выводятся из сферы реакции вследствие нейтрализации



с константой равновесия $K = 1/K_w = 10^{14}$. Это, по принципу Ле Шателье сдвигает каждое из равновесий гидролиза вправо – в результате гидролиз катиона способствует гидролизу аниона, а гидролиз аниона – гидролизу катиона. Вследствие этого катион NH_4^+ в растворе ацетата аммония гидролизован в большей степени, чем в растворе хлорида, нитрата или других солей сильных кислот. Аналогично ацетат-ион сильнее гидролизован в растворах солей слабых оснований, чем в растворе ацетата натрия и т. п. Для многих солей слабых оснований и слабых кислот гидролиз может происходить до конца, т. е. до исходных основания и кислоты, необратимо.

Точный расчёт всех концентраций и pH в растворе соли слабого основания и слабой кислоты может быть проделан на основе изложенного выше в *разделе 2.3.1* общего подхода. В растворе ацетата аммония имеются следующие частицы: CH_3COO^- , CH_3COOH , NH_4^+ , NH_3 , OH^- и H^+ (H_3O^+), всего шесть разных частиц. Следовательно, имеется шесть неизвестных концентраций, и необходимо составить шесть независимых уравнений для их расчёта. Два уравнения получаются при выражении константы кислотности уксусной кислоты и основности аммиака через соответствующие равновесные концентрации (можно использовать *вместо* них выражения констант гидролиза через соответствующие концентрации; но следует понимать, что нельзя использовать *вместе* четыре этих уравнения, так как независимы только два из них). Третье уравнение – выражение для

ионного произведения воды, $K_w = [H^+][OH^-]$. Если известна начальная концентрация соли в растворе, то ещё два уравнения получают-ся из условий материального баланса по ацетату.

$$c_0 = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

и по азоту,

$$c_0 = [NH_4^+] + [NH_3].$$

Последнее, шестое, необходимое уравнение, – уравнение электро-нейтральности:

$$[NH_4^+] + [H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-].$$

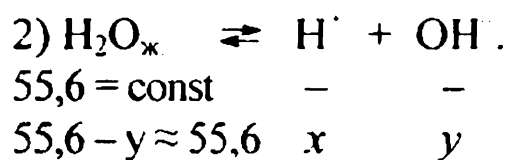
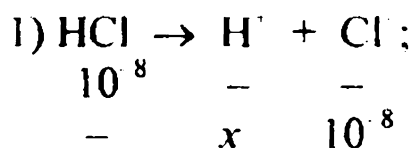
В случае ацетата аммония можно не решать систему уравнений в общем виде, так как – случайно – константы кислотности уксусной кислоты и основности аммиака равны, $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 2 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, равны и константы гидролиза ацетата и NH_4^+ $K_h = 5 \cdot 10^{-10}$, среда нейтральная, $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Следовательно, $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-] = [NH_3]/[NH_4^+] = 5 \cdot 10^{-3}$. Степень гидролиза $\alpha_h = [NH_3]/c_0 \approx [NH_3]/[NH_4^+] = 5 \cdot 10^{-3}$. Примеча-тельно, что в этом частном случае совпадения констант кислотно-сти и основности степень гидролиза (для не слишком малых на-чальных концентраций!) не зависит от начальной концентрации со-ли. Для сравнения, степени гидролиза ацетата натрия и хлорида ам-мония в 0,1 М растворах равны $7 \cdot 10^{-4}$ – почти на порядок меньше. При меньших константах кислотности и основности степень гидро-лиза соли будет ещё выше.

2.3.3. Вклад воды в равновесные концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$

Строго говоря, любые кислотно-основные равновесия в водном растворе – сложные, так как всегда присутствует равновесие самодис-социации воды, $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Таким образом, в растворах кислот протон одновременно участвует в самодиссоциации воды и в диссо-циации кислоты, $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Поскольку обычно кислота HA – бо-лее сильная кислота, чем вода, вклад в концентрацию H^+ от самодис-социации пренебрежимо мал, и достаточно ограничиться рассмотре-нием диссоциации кислоты. Покажем примеры, когда это некорректно и требуется включить в рассмотрение и диссоциацию воды.

Решим простую, «на смекалку», задачу. Найти pH раствора 0,01 М соляной кислоты и pH после его последовательного разбав-ления в 1 000 раз и снова в 1 000 раз.

Напрашивающийся (если не думать) ответ: 2; 5; 8. Очевидно, что 8 – неверный ответ, т. к. не может быть pH кислого раствора при ст. у. больше 7, как в щелочном! Если для 0,01 М и 10^{-5} М HCl образующаяся при полной диссоциации сильной кислоты концентрация $[H^+]$ 0,01 и 10^{-5} моль/л на порядки превышает 10^{-7} моль/л для самодиссоциации «чистой» воды и последним вкладом можно пренебречь, то для 10^{-8} М HCl ситуация обратная. Однако просто сложить 10^{-8} моль/л из HCl и 10^{-7} моль/л из воды – неправильно! По принципу Ле Шателье каждый из процессов влияет на другой, в результате равновесие самодиссоциации воды смещается влево, и её степень в подкисленном растворе меньше, чем в индивидуальном соединении H_2O . Рассмотрим эту задачу – нахождение концентрации всех частиц и pH 10^{-8} М HCl количественно. Обозначим равновесные концентрации $[H^+] = x$, $[OH^-] = y$. Имеем два независимых равновесия:



В концентрацию протонов x вносят вклад оба процесса, 10^{-8} моль/л из HCl и $(x - 10^{-8})$ моль/л из воды.

Из второго равновесия следует уравнение

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} = xy.$$

Недостающее уравнение составим из электронейтральности:

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-] = y + 10^{-8} = x.$$

Выразив x через y из второго уравнения и подставив в первое, найдём из квадратного уравнения относительно y :

$$y = 9,512 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} = [OH^-]; \quad x = [H^+] = 1,0512 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, \quad pH = 6,98.$$

Численно величина $[H^+] = 1,05 \cdot 10^{-7}$ моль/л незначительно отличается от неверного значения, получаемого сложением 10^{-8} моль/л из HCl и 10^{-7} моль/л из воды, равного $1,10 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Но здесь важен принцип рассмотрения сложных равновесий – нельзя «выдёргивать» из системы независимых равновесий с общим участником отдельные равновесия и вычислять из них равновесные концентрации, не учитывая остальные равновесия с этим участником без обосно-

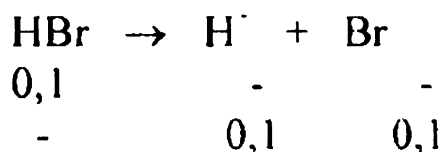
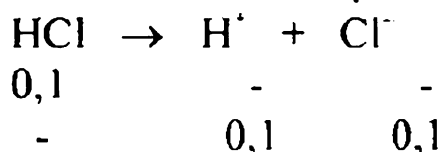
вания. В некоторых задачах вкладом от отдельных равновесий можно пренебречь ввиду его незначительности, но такое пренебрежение должно быть обосновано в каждом конкретном случае. Например, для 10^{-7} М HCl $[H^+] = 1,62 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $pH = 6,79$.

В каких случаях можно пренебречь вкладом воды в концентрации протонов и гидроксидов? Критерий прост: если pH далёк от значения для нейтрального раствора (7,00 для ст. у.), то для большинства практических задач его можно не учитывать. Если pH хотя бы на единицу отличается от 7, то концентрации H^+ от кислоты (или OH^- от основания) более чем на порядок превышают вклад самодиссоциации воды. Более чем на порядок – из-за того, что кислоты / основания по Ле Шателье подавляют самодиссоциацию воды.

Если pH близок к 7 ($6,5 < pH < 7,5$), то пренебрегать вкладом автопротолиза воды нельзя, причём этот вклад тем больше, чем ближе pH к 7. Если при расчёте без учёта самодиссоциации воды получились значения pH в указанном выше интервале около 7, следует повторить расчёт, включив в рассмотрение равновесие автопротолиза воды.

2.3.4. Взаимное влияние кислот и оснований друг на друга

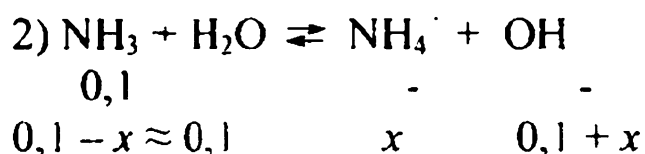
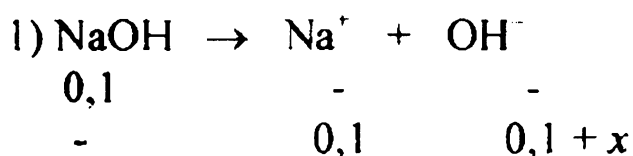
Кислоты взаимно подавляют диссоциацию друг друга; аналогично основания подавляют основную ионизацию друг друга – если это не сильные кислоты / основания, для которых по определению диссоциация всегда полная. Например, добавление к 1 л 0,1 М раствора сильной кислоты HCl 0,1 моль сильной кислоты HBr приведёт к сложению концентраций H^+ из обеих кислот:



$[H^+] = 0,2$ моль/л, $[Cl^-] = 0,1$ моль/л, $[Br^-] = 0,1$ моль/л.

Добавление сильного основания к раствору слабого основания приведёт к значительному подавлению диссоциации последнего. В разделе 2.2.2.2 рассчитаны концентрации и степень диссоциации

аммиака ($K_b = 2 \cdot 10^{-5}$) для его 0,1 М раствора: $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,41 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\alpha = 0,0141$. Как изменятся концентрации и степень диссоциации при добавлении сильного основания? Например, при добавлении к указанному 0,1 М раствору аммиака 0,1 моль сильного основания NaOH. Обозначим за x , в моль/л, равновесную концентрацию NH_4^+ . Тогда равновесная концентрация OH^- сложится из двух вкладов, 0,1 моль/л от NaOH и x моль/л от NH_3 . Не производя расчётов, можно сразу сказать (из принципа Ле Шателье), что степень диссоциации аммиака в присутствии сильного основания вследствие подавления диссоциации будет меньше, чем 0,0141 в «чистом» растворе аммиака. Убедимся в этом, произведя соответствующий расчёт.



$$K_b = 2 \cdot 10^{-5} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] \approx x(0,1 + x)/0,1;$$

$$x = 1,9996 \cdot 10^{-5} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = [\text{NH}_4^+]; \alpha = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Добавление щёлочи уменьшило степень диссоциации почти в 100 раз, на два порядка. Концентрация гидроксид-ионов $[\text{OH}^-] = 0,10002 \approx 0,1$ моль/л и $pH = 13$ практически полностью определяются концентрацией сильного основания, NaOH.

Рассмотрим пример взаимного влияния двух слабых кислот. Рассчитаем концентрации частиц, степени диссоциации и pH для раствора, содержащего 0,01 моль/л кислоты HX ($K_{a\text{HX}} = 10^{-6}$) и 0,1 моль/л кислоты HY ($K_{a\text{HY}} = 10^{-7}$). Применим уже не раз применявшийся здесь общий подход:

1. Выпишем уравнения всех независимых равновесий в системе и определим число известных и неизвестных величин (констант равновесия, начальных и равновесных концентраций).

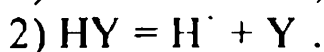
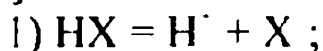
2. Выразим константы всех независимых равновесий через соответствующие равновесные концентрации.

3. Составим уравнения материального баланса, связывающие равновесные и начальные концентрации.

4. Если этого недостаточно, составим уравнение электронейтральности.

Далее решим полученную систему уравнений – при возможности делая соответствующие упрощения и обоснованно пренебрегая теми равновесиями, которые вносят незначительный вклад в соответствующие равновесные концентрации.

Шаг 1 – выпишем два уравнения диссоциации кислот (уравнением самодиссоциации воды здесь можно пренебречь, так как константы диссоциации и концентрации кислот достаточно высоки, чтобы их вклад на много порядков превысил вклад в $[H^+] \leq 10^{-7}$ моль/л от автопротолиза воды).



По условию задачи, известны константы кислотности и начальные концентрации кислот, $c_0(HX) = 0,01$ моль/л и $c_0(HY) = 0,1$ моль/л. Неизвестны равновесные концентрации $[H^+]$, $[HX]$, $[X^-]$, $[HY]$, $[Y^-]$. Для их нахождения необходимо и достаточно составить пять независимых уравнений.

Шаг 2 – выразим константы равновесия через соответствующие равновесные концентрации:

$$K_{a\text{HX}} = [H^+][X^-]/[HX] = 10^{-6}, \quad (1)$$

$$K_{a\text{HY}} = [H^+][Y^-]/[HY] = 10^{-7}. \quad (2)$$

Шаг 3 – добавим два уравнения материального баланса, по X и Y:

$$[HX] + [X^-] = c_0(HX) = 0,01, \quad (3)$$

$$[HY] + [Y^-] = c_0(HY) = 0,1. \quad (4)$$

Шаг 4 – уравнение электронейтральности:

$$[H^+] = [X^-] + [Y^-]. \quad (5)$$

Получили систему из пяти уравнений с пятью неизвестными, которую можно упростить. Рассмотрев диссоциацию кислот, мы видим, что допустимы приближения (см. подробное рассмотрение вопроса в разделе 2.2.2.2):

$$[HX] \approx c_0(HX) = 0,01 \text{ и}$$

$$[HY] \approx c_0(HY) = 0,1.$$

* Концентрацию OH^- не включаем – в растворе кислот она незначительна по сравнению с концентрациями анионов.

В итоге $[X^-] = [Y^-] = 7,07 \cdot 10^{-5}$ моль/л (равенство случайно, следствие определённой комбинации подобранных в условии констант и начальных концентраций); $[H^+] = 1,41 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $pH = 3,85$; $\alpha_{HX} = 7,07 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{HY} = 7,07 \cdot 10^{-4}$.

Интересно сравнить полученные величины с концентрациями частиц и степенями диссоциации растворов отдельных, не смешанных кислот. Предоставляем выполнить это упражнение читателю. Для сверки приведём правильные величины. Для 0,01 М раствора HX $[X^-] = [H^+] = 10^{-4}$ моль/л, $\alpha_{HX} = 10^{-2}$. Для 0,1 М раствора HY $[Y^-] = [H^+] = 10^{-4}$ моль/л, $\alpha_{HY} = 10^{-3}$. Таким образом, точный расчёт действительно показывает качественно предсказанное из принципа Ле Шателье уменьшение степени диссоциации в совместном растворе двух кислот, примерно на 30 %.

Добавление кислоты к основанию или наоборот приводит к реакции нейтрализации, рассматриваемой в главе 3.

2.3.5. Буферные растворы

Важный для практики случай сложных кислотно-основных равновесий – совместные равновесия таких пар компонентов в водных растворах, как слабая кислота + её соль от сильного основания или слабое основание + его соль от сильной кислоты. Известно, что такие растворы при определённых соотношениях концентраций участников (соль + кислота или соль + основание) обладают буферными* свойствами: pH таких растворов почти не изменяется при их разбавлении и даже добавлении небольших количеств кислот или оснований.

Буферные растворы – растворы, содержащие в сопоставимых концентрациях сопряжённую пару слабая кислота + слабое основание, способные сохранять величину pH при разбавлении и добавлении небольших количеств кислот или оснований.

Буферными свойствами будет обладать любая пара слабая кислота + её соль от сильного основания или слабое основание + его соль от сильной кислоты. На практике в химии используют ацетат-

* Как буфер автомобиля принимает на себя удар, амортизирует его, так и буферный раствор «амортизирует», сглаживает попытки изменения pH добавлением воды, кислот, оснований.

ный буфер ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), различные фосфатные буферы – комбинации дигидрофосфата, гидрофосфата и ортофосфата в различных соотношениях, борную кислоту + бораты и другие. В биологических процессах в роли буферов обычно выступают органические соединения, в молекулах которых одновременно присутствуют как кислотные, так и основные (обычно аминные) группы. Многие биохимические процессы внутри клеток, *in vivo*, весьма чувствительны к изменениям pH , даже на несколько сотых ед. Например, у человека pH крови равен 7,35 – 7,47 и поддерживается гемоглобином, а также карбонатным ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) буфером, и сохраняется в этих пределах даже при значительных изменениях питания и прочих внешних условий. Чтобы сдвинуть pH крови в щелочную сторону, необходимо добавить к ней в 40 – 70 раз больше щёлочи, чем к равному объёму воды. Анаэробная (при недостатке кислорода в крови) нагрузка приводит к «закислению» крови – продукт переработки глюкозы, молочная кислота (лактат) не успевает окисляться и выводиться из крови, pH крови снижается. Именно это явление ограничивает долговременную работоспособность организма, его мощность, и в том числе спортивные достижения в стайерских дистанциях, лыжах, велоспорте и т. п. Отклонение pH крови вне указанных величин опасно для организма вплоть до летального исхода. Естественные буферные системы в почве играют важную роль в сохранении их плодородия. Например, гуматные буферные системы поддерживают в слабокислую и нейтральную среду почв.

Что же обуславливает «буферность» буферных растворов?

Рассмотрим пример: раствор, содержащий одновременно слабую уксусную кислоту с начальной концентрацией c_{0a} и её соль от сильного основания, ацетат натрия, с начальной концентрацией c_{0s} . Для расчёта концентраций и pH этого раствора используем тот же общий подход. Сначала запишем уравнения процессов (обозначим ацетат сокращённо как A^-):

Диссоциация соли $\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + A^-$;

Диссоциация кислоты $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + A^-$. (1)

Гидролиз аниона $A^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$. (2)

Качественно принцип действия буфера следующий: при добавлении к буферному раствору кислоты, т. е. увеличении концентрации H^+ , по принципу Ле Шателье усиливается процесс, который уменьшает результат воздействия на систему добавления протонов,

т. е. процесс (1) смещается влево – система компенсирует увеличение кислотности, связывая добавляемые протоны в недиссоциированную форму НА. В результате количество добавляемых в раствор протонов не увеличивается, увеличивается (по сравнению с начальной концентрацией c_{0a}) концентрация кислоты [НА].

При подщелачивании добавляемые в систему OH^- -ионы симметрично связываются процессом (2). В результате их количество в системе не возрастает, а увеличивается концентрация соли, $[\text{A}^-]$. Чтобы раствор обладал буферными свойствами, как константа кислотности $K_a(\text{НА})$, так и константа основности сопряжённой формы (она же константа гидролиза аниона) $K_b(\text{A}^-) = K_b$ должны на несколько порядков превышать величину K_w . Очевидно, что так как $K_a(\text{НА}) \cdot K_b(\text{A}^-) = K_w$, то для одновременного выполнения этих условий, $K_a(\text{НА}) \gg K_w$ и $K_b(\text{A}^-) \gg K_w$, требуется, чтобы величина $K_a(\text{НА})$ лежала в интервале от 10^{-4} до 10^{-10} – тогда и величина $K_b(\text{A}^-)$ будет иметь значения от 10^{-10} до 10^{-4} .

Выразим константу кислотности через равновесные концентрации:

$$K_a(\text{НА}) = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{НА}].$$

Если начальные концентрации кислоты c_{0a} и соли c_{0s} достаточно велики по сравнению с константами $K_a(\text{НА})$ и $K_b(\text{A}^-)$ соответственно, то степень диссоциации кислоты и степень гидролиза аниона невелики, α_1 и $\alpha_2 \ll 1$. Для того, чтобы буфер мог связать заметное количество добавляемых кислот или оснований, начальные концентрации обеих сопряжённых форм должны быть достаточно велики – этим обуславливается ёмкость буфера. Практически начальные концентрации форм в буферных растворах составляют $\sim 0,1$ моль/л – указанные выше условия выполняются. Следовательно, можно использовать приближение

$$[\text{НА}] \approx c_{0a} \text{ и } [\text{A}^-] \approx c_{0s}.$$

В рамках указанных приближений получаем *уравнение Гендерсона*

$$[\text{H}^+] \approx K_a(\text{НА})(c_{0a}/c_{0s}).$$

Обычно его приводят в прологарифмированной форме, чтобы было удобнее использовать для непосредственного вычисления pH буферных растворов:

$$pH \approx pK_a + \lg(c_{0s}/c_{0a}).$$

Для буферного раствора, содержащего основание В и его соль от сильной кислоты ВН^+ , «симметричное» уравнение записывается как

$$[\text{ОН}^-] \approx K_b(\text{В}) (c_{0\text{В}}/c_{0\text{а}}).$$

$$\text{или } p(\text{ОН}) \approx pK_b + \lg(c_{0\text{с}}/c_{0\text{б}}).$$

$$pH \approx 14 - pK_b + \lg(c_{0\text{б}}/c_{0\text{с}}).$$

Если начальные концентрации кислоты и соли (или основания и соли) равны, то $pH = pK_a$ или $pH = 14 - pK_b$. Из уравнения Гендерсона наглядно следует, что при разбавлении буферного раствора его pH не изменяется*. Таким образом, буферный раствор, содержащий в равных концентрациях уксусную кислоту ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$) и её натриевую соль, имеет $pH = 4,7$ (4,6990 точно); буферный раствор, содержащий в равных концентрациях NH_3 ($K_b = 2 \cdot 10^{-5}$) и NH_4Cl , — $pH = 9,3$. Чем сильнее кислотная форма в буферном растворе, тем дальше будет смещён pH такого раствора в кислую область, и наоборот, чем сильнее основная форма, тем дальше в щелочную.

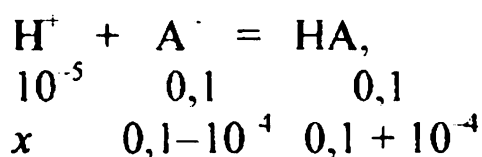
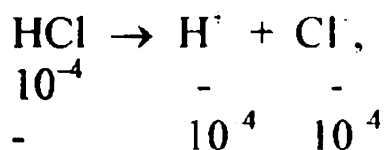
Необходимое точное значение pH регулируется соотношениями $c_{0\text{с}}/c_{0\text{а}}$ (или $c_{0\text{с}}/c_{0\text{б}}$). В реальных буферных растворах интервал изменений этого соотношения не может быть слишком большим и лежит в пределах одного — двух порядков — соответственно, буферный раствор из конкретной кислотно-основной пары можно использовать для регулирования pH в пределах одной — двух единиц, например, ацетатный буфер при различных соотношениях концентраций кислоты и соли позволяет подобрать их для поддержания pH в интервале примерно 4,2–5,2. Поддержание точных значений pH важно для многих химических анализов и особенно различных биохимических, в частности, ферментативных процессов. В таких процессах иногда важны даже изменения в несколько сотых ед. pH .

Убедимся в буферных свойствах раствора, содержащего по 0,1 моль/л уксусной кислоты ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$) и ацетата натрия. Рассчитаем изменение pH 100 мл такого раствора при добавлении к нему

* Точнее, не изменяется при условии идеальности раствора, для неидеальных растворов изменения активностей кислоты и соли при разбавлении раствора могут быть разными. Используемые на практике буферные растворы подобраны так, чтобы отклонения от идеальности были незначительны, или чтобы они были примерно одинаковы для всех компонентов раствора.

0,1 мл 0,1 М сильной кислоты HCl и сравним с изменением pH 100 мл воды при прибавлении указанного количества кислоты. Начнём с последнего: в 0,1 мл содержится 10^{-5} моль кислоты, концентрация составит 10^{-4} моль/л, $pH = 4$ – т. е. изменение pH 100 мл воды при добавлении указанного количества сильной кислоты $\Delta pH = 7 - 4 = 3$. Это очень большое изменение – от нейтральной до существенно кислой среды.

Для буферного раствора воспользуемся уравнением Гендерсона. Учтём, что сильная кислота прореагирует с имеющимся в буферном растворе основанием,



$K_a(\text{HA}) = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$ – точно, без приближений. Теперь воспользуемся уравнением Гендерсона:

$$K_a(\text{HA}) \approx [\text{H}^+](0,1 - 10^{-4})/(0,1 + 10^{-4}), \text{ так как}$$

$$0,1 - 10^{-4} \approx 0,1 + 10^{-4} \approx 0,1 = c_{0a} = c_{0s}.$$

$$[\text{H}^+] \approx K_a(\text{HA}) \cdot (0,1 + 10^{-4})/(0,1 - 10^{-4}) \approx K_a(\text{HA}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$pH = 4,7.$$

Наш раствор выдержал «удар» в виде 10^{-5} моль сильной кислоты без изменения pH .

Точный расчёт, без применения уравнения Гендерсона, даёт величины $[\text{HA}] = 0,1008$; $[\text{A}^-] = 0,0992$; $[\text{H}^+] \approx 2,0016 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $pH \approx 4,6990$ – применение приближения Гендерсона в данном случае вполне допустимо. Но если добавить к буферному раствору большее количество кислоты (или основания), сопоставимое с количествами его компонентов, то уравнение Гендерсона не будет выполняться (впрочем, и раствор после превышения его буферной ёмкости перестанет быть буферным).

Рассчитаем без использования приближения Гендерсона концентрации частиц и pH для того же раствора (объём 100 мл), что и выше, содержащего по 0,1 моль/л уксусной кислоты и ацетата натрия, но при добавлении к нему в 100 раз большего количества сильной ки-

слоты, 10^{-3} моль (например, в виде 1 мл 1 М HCl; её начальная концентрация составит 0,01 моль/л).

В растворе имеются следующие частицы: HA, Na^+ , A^- , Cl⁻, H^+ (среда очевидно кислая, и вкладом OH⁻ можно пренебречь). Известно по условию задачи, что $[\text{Na}^+] = 0,1$ моль/л, $[\text{Cl}^-] = 0,01$ моль/л; остальные три концентрации неизвестны. Составляем систему из трёх уравнений с тремя неизвестными $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{H}^+]$:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = 2 \cdot 10^{-5}, \quad (1)$$

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{0a} + c_{0s} = 0,2, \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}^+] + 0,1 = 0,01 + [\text{A}^-]. \quad (3)$$

Приведём ответы: $[\text{H}^+] = 2,44 \cdot 10^{-5}$, $[\text{HA}] = 0,110$, $[\text{A}^-] = 0,090$, всё в моль/л; $\text{pH} = 4,61$. И в этом случае буфер выдержал «кислотный удар» и лишь слегка «пошатнулся», $\Delta \text{pH} = 4,70 - 4,61 = 0,09$, менее 0,1 единицы. Добавление такого количества кислоты к 100 мл воды изменило бы pH с 7 до 2, на 5 ед.!

Предоставляем читателям самостоятельно проделать упражнение с раствором, содержащим по 0,1 моль/л HA, NaA и HCl. Приведём для контроля ответы: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 0,00100$, $[\text{HA}] = 0,198$, всё в моль/л; $\text{pH} = 2,70$. Понадобилось столько же сильной кислоты, сколько содержится в буферном растворе слабой кислоты и её соли, чтобы буфер «рухнул», да и то только примерно на 2 ед. – вода при этом подкисляется с 7 до 1, до сильнокислого раствора, на 6 ед.

Обратим внимание на два момента при составлении системы уравнений для расчёта концентраций в рассмотренном выше примере. Хотя в растворе имеется гидролизуемый ацетат-анион, уравнение гидролиза и выражение для соответствующей константы гидролиза через равновесные концентрации не было использовано, так как в этом не было необходимости. Было использовано выражение для константы кислотности уксусной кислоты, и этого оказалось достаточно*. Выражения для константы гидролиза аниона, $K_h = [\text{HA}][\text{OH}^-]/[\text{A}^-]$ и для константы кислотности, $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$, не являются независимыми, они связаны соотношением $K_a \cdot K_h = K_w$. Второй момент – исключение рассмотрения самодиссоциации воды и $[\text{OH}^-]$ из уравнения электроней-

* Разумеется, можно было поступить наоборот – использовать выражение для константы гидролиза, а не для константы кислотности.

тральности. Это можно было сделать, так как по условию задачи было очевидно, что среда достаточно кислая, $pH \leq 5$. Если бы (как уже разбиралось ранее) среда была примерно нейтральной, $6,5 \leq pH \leq 7,5$, пришлось бы включать в рассмотрение автопротолиз воды и уравнение $K_w = [H^+][OH^-]$. Если среда щелочная, можно исключить из уравнения электронейтральности $[H^+]$. После проведения расчётов следует сопоставить ответы со сделанными упрощениями. Если рассчитанные равновесные концентрации оказываются не соответствующими сделанным упрощениям и приближениям, следует отказаться от таких упрощений. Например, если самодиссоциацию воды при расчёте не учитывали и получили величину pH , близкую к 7 – следовало бы ввести в рассмотрение уравнение $K_w = [H^+][OH^-]$ и решить задачу с его учётом.

Способ получения буферных растворов не влияет на их свойства. Ацетатный буфер можно получить как растворением в воде требуемых количеств кислоты и ацетата натрия, так и неполной нейтрализацией уксусной кислоты гидроксидом натрия.

2.4. Влияние различных факторов на кислотно-основные свойства

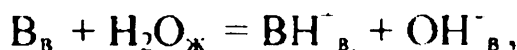
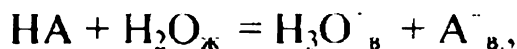
2.4.1. Термодинамика и кинетика кислотно-основных процессов

В рамках термодинамики величины K_a и K_b определяются соответствующими стандартными энергиями Гиббса $\Delta_{\text{дис}} G^\circ$ процессов кислотной или основной диссоциации,

$$K_a = \exp(-\Delta_{\text{дис}} G^\circ / RT),$$

где $\Delta_{\text{дис}} G^\circ = \Delta_{\text{дис}} H^\circ - T\Delta_{\text{дис}} S^\circ$.

Процессы кислотной и основной ионизации



$$\Delta_{\text{дис}} G^\circ_{\text{кисл}} = -\Delta_f G^\circ (HA_{\text{в}}) - \Delta_f G^\circ (H_2O_{\text{ж}}) + \Delta_f G^\circ (H_3O^+_{\text{в}}) + \Delta_f G^\circ (A^-_{\text{в}}),$$

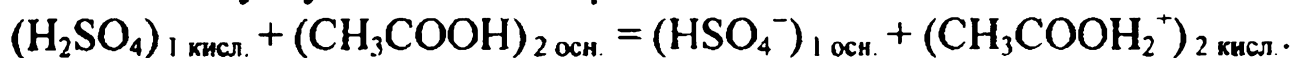
$$\Delta_{\text{дис}} G^\circ_{\text{осн}} = -\Delta_f G^\circ (B_{\text{в}}) - \Delta_f G^\circ (H_2O_{\text{ж}}) + \Delta_f G^\circ (BH^+_{\text{в}}) + \Delta_f G^\circ (OH^-_{\text{в}}).$$

В водных растворах, т. е. при невысоких температурах, ~ 300 К, величина $\Delta_{\text{дис}} G^\circ$ определяется в основном энтальпийным, а не энтропийным слагаемым $\Delta_{\text{дис}} H^\circ$, т. е. фактически энергетикой процессов кислотной (или основной) ионизации. Так как кислотная диссоциация обычно процесс эндотермический, с повышением темпера-

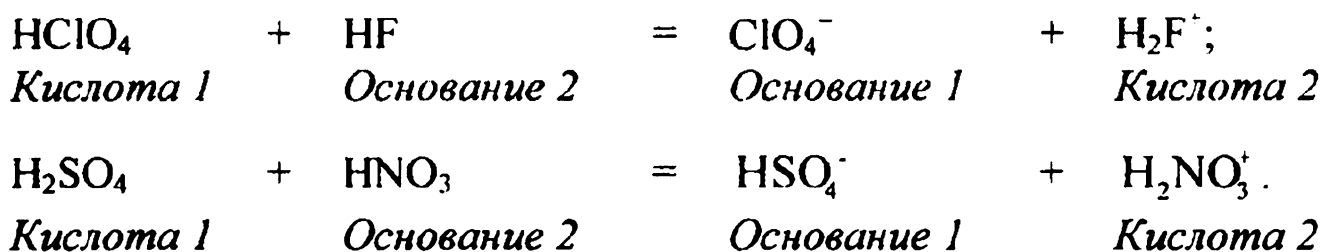
туры константы кислотной диссоциации увеличиваются, сила кислот возрастает.

Отличия в кислотных свойствах для различных кислот определяются разностью энергии гетеролитического разрыва связи $E_{\text{гет.}}$ $\text{HA}_{\text{газ}} = \text{H}^+_{\text{газ}} + \text{A}^-_{\text{газ}} + E_{\text{гет.}}$ и энергий сольватации HA и A^- , причём основной вклад вносит $E_{\text{гет.}}$: чем она больше, тем больше $\Delta_{\text{дис.}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{дис.}}G^\circ$ и меньше K_a . При сравнении кислотно-основных свойств следует всегда учитывать энергетику не только кислоты HA (основания B), но и основной формы A^- (или BH^+).

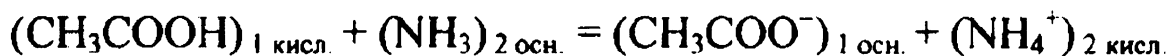
Кислотно-основные свойства всегда относятся к двум сопряжённым кислотно-основным парам, и перенос протона возможен не только в воде, но и в других протонных растворителях. Например, сильная в воде по первой ступени серная кислота в уксусной кислоте становится слабой, $K_a = 10^{-5}$; для азотной кислоты константа её ионизации в уксусной кислоте равна 10^{-8} и т. д.:



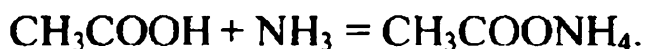
Приведём другие примеры:



Слабая в воде уксусная кислота будет сильной в жидком аммиаке (реально полностью и необратимо превращаясь в соль, ацетат аммония):



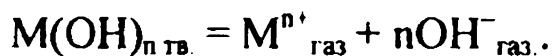
или, в молекулярной форме,



В отличие от большинства кислот, гидроксиды металлов – ионные и твёрдые, и энергетика их основной ионизации несколько отличается от кислотной. Равновесие основной диссоциации (по Аррениусу) для труднорастворимых гидроксидов (а таковых большинство) представляет собой равновесие между твёрдым электролитом и его насыщенным раствором



Роль энергии гетеролитического разрыва связи здесь играет энергия кристаллической решётки $E_{\text{реш.}}$ – это энергия процесса



Различие в энергии диссоциации разных гидроксидов (для одинакового n) определяется разностью между энергией решётки $M(OH)_n$ и энергией сольватации катиона M^{n+} – чем она больше, тем больше энергия диссоциации, тем меньше соответствующая константа равновесия, тем слабее основание.

Сильные основания – хорошо растворимые гидроксиды щелочных металлов от $LiOH$ до $CsOH$ (щёлочи), и щелочноземельных металлов от $Ca(OH)_2$ до $Ra(OH)_2$. Все остальные гидроксиды металлов труднорастворимы в воде, и концентрация OH^{-} -ионов в их насыщенных растворах не превышает 10^{-4} моль/л.

Все азотосодержащие основания слабые. Для аммиака $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ при ст. у. Отличия в энергетике для различных оснований по Брёнстеду обусловлены в основном отличиями в энергии процесса присоединения протона к акцепторному атому азота в молекуле основания. Эти отличия могут достигать $\sim 10^2$ кДж/моль, и величины констант основности лежат в интервале от 10^{-15} до 10^{-1} .

Коротко осветим кинетику кислотно-основных процессов. Кислотно-основные реакции в водном растворе могут протекать либо через непосредственный перенос протона от одной частицы к другой «по эстафете» (механизм Гротгуса, он же эстафетный), или перемещаясь вместе с частицей, например, молекулой воды, которая «перевозит» его (отсюда термин «экипажный» механизм). В любом варианте кислотно-основные процессы не испытывают кинетических затруднений и протекают очень быстро, за ничтожные доли секунды (практически их скорость обычно лимитируется внешне-диффузионными процессами, например, скоростью перемешивания раствора в реакционном сосуде). Поэтому в случае протекания параллельных процессов (например, кислотно-основных и окислительно-восстановительных) частица, являющаяся кислотой, в первую очередь будет реагировать с основанием, образуя соль, а уже потом подвергаться иным превращениям, если они возможны. То же самое касается и оснований.

Кинетические факторы влияют на кислотно-основные свойства только в гетерогенных равновесиях в случае твёрдых неорганиче-

ских кислот и гидроксидов, что рассмотрено далее в *разд. 2.4.2.4 и 2.4.2.5.*

2.4.2. Структура веществ и кислотно-основные свойства

2.4.2.1. Энергетика и кислотно-основные свойства

На атомно-молекулярном уровне сила кислоты определяется в основном энергией гетеролитического разрыва связи $H-A$ на H^+ и A^- и разностью энергий (устойчивостью) образующихся сольватов HA_v и A_v^- (ещё один сольват, $H_3O_v^+$, одинаков для всех кислот).

Для водородных соединений элементов H_nE по группам ПС сверху вниз увеличивается атомный радиус E , длина связи $H-E$ и вследствие этого уменьшается энергия этой связи. Уменьшается и энергия гетеролитического разрыва связи (длина связи оказывается преобладающим фактором, несмотря на увеличение полярности). Вследствие этого по 16-й и 17-й группам ПС сила кислот уменьшается сверху вниз: K_{a1} для H_2O $2 \cdot 10^{-16}$, H_2S $1 \cdot 10^{-7}$, H_2Se $2 \cdot 10^{-4}$, H_2Te $2 \cdot 10^{-3}$; для HF K_a $7 \cdot 10^{-4}$, HCl 10^9 , HBr $2 \cdot 10^{11}$, HI $3 \cdot 10^{12}$.

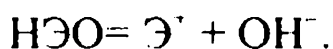
Особенно сильно отличаются от остальных членов рядов константы кислотности для элементов 2-го периода, O и F . Так, все растворы галогеноводородов – сильные кислоты, кроме HF . Для воды и HF , кроме того, что энергия гетеролитического разрыва связей у них наибольшая в рядах, добавляется фактор сольватации. Энергия сольватации HF гораздо больше, чем для остальных молекул HG : в водных растворах фтороводорода преобладают ионные пары $[H_3O]^+F^-$, связанные прочными водородными связями. Вследствие этого в растворах фтороводорода преобладает не равновесие $HG = H^+ + G^-$, а $[H_3O]^+F^- = [H_3O]^+ + F^-$ с $K = 2 \cdot 10^{-3}$ – в отличие от водных растворов других галогеноводородов, плавиковая кислота слабая. Наличие водородных связей в воде также «упрочняет» связь $O-H$: отрываться протону приходится не от изолированной молекулы, а дополнительно связанной с другими четырьмя водородными связями. Различия в силе кислот в ряду HCl , HBr , HI определяются отличиями в энергии гетеролитического разрыва связи в молекулах HG , которые в ряду уменьшаются (увеличивается длина связи, уменьшается её полярность – оба фактора уменьшают энергию разрыва связи). Хотя все эти кислоты сильные, иодоводородная сильнее всех, K_a в ряду последовательно увеличиваются от 10^9 до $3 \cdot 10^{12}$.

По аналогичной причине возрастают константы кислотности в ряду H_2S , H_2Se , H_2Te , хотя сами кислоты слабые, так как энергия сольватации крупных двухзарядных халькогенидных анионов меньше (по модулю), чем для галогенид-ионов. В результате общее понижение энергии при кислотной диссоциации халькогеноводородов меньше, чем для галогеноводородов, и их константы кислотности ниже.

Для гидратированных оксидов конкретного элемента в разных степенях окисления с увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства и ослабевают основные. С увеличением эффективного заряда атома элемента увеличивается энергия его полярной связи с атомами кислорода, что затрудняет основную диссоциацию по Аррениусу. Упрочнение связи Э-О приводит к ослаблению связи О-Н и облегчению кислотной диссоциации. Более детально этот вопрос был рассмотрен Косселем. Гидратированные оксиды элементов $(\text{HO})_n\text{ЭO}_m$ могут диссоциировать и как кислоты, и как основания. Выбор маршрута определяется энергиями связей Н-О и Э-О во фрагменте $\text{H}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}-\text{Э}^{\delta+}$ молекулы $(\text{HO})_n\text{ЭO}_m$ (здесь n – количество Н-О-групп из мостикового кислорода и «кислого» водорода, m – количество концевых атомов О, связанных только с атомом Э, m может быть и равным 0). Если менее прочна к гетеролитическому разрыву связь Н-О, происходит кислотная диссоциация:



если связь Э-О, то основная:



В случае кислот состава $(\text{HO})_n\text{ЭO}_m$ с увеличением m происходит увеличение степени окисления элемента Э и его эффективного заряда. Например, для HOClO_m степень окисления хлора увеличивается от +1 для $m = 0$ до +7 при $m = 3$. Увеличение эффективного заряда приводит к уменьшению радиуса Cl и длины связи О-Cl, и, следовательно, к упрочнению этой связи; чем прочнее связь О-Cl для мостикового кислорода, тем менее прочной становится его связь с атомом Н, и тем легче происходит гетеролитический разрыв этой связи. В результате с увеличением m облегчается кислотная диссоциация по типу $\text{HOClO}_m = \text{H}^+ + ^-\text{OClO}_m$: для HClO и HClO_2 pK_a равны 7,6 и 2,0 соответственно, HClO_3 и HClO_4 – сильные кислоты, причём последняя более сильная (pK_a –1,2 и –10).

Общие закономерности силы оксокислот сформулированы Л. Полингом в виде двух правил.

1. Ступенчатые константы кислотности многоосновных мономерных кислот последовательно уменьшаются в соотношении примерно $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

Последовательное уменьшение констант ступенчатой кислотной диссоциации обусловлено тем, что отрыв протона происходит от аниона со всё увеличивающимся зарядом, против всё возрастающей кулоновской силы притяжения.

2) Первая константа кислотности оксокислот $(\text{HO})_n\text{ЭO}_m$ слабо зависит от Э и n , и определяется количеством концевых атомов О m ; значения $K_{a1} \leq 10^{-8}$, $\sim 10^{-2}$, $\sim 10^3$, и $> 10^8$ для $m = 0, 1, 2$ и 3 соответственно (т. е. оксокислоты сильные, если $m \geq 2$).

Причины этого феномена рассмотрены выше. Примеры: HClO_4 , $[\text{HMnO}_4]$, $m = 3$ – очень сильные; HClO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , $m = 2$ – сильные; HClO_2 , $[\text{H}_2\text{SO}_3]$, HNO_2 , H_3PO_4 , $m = 1$ – «средние»; HClO , H_3BO_3 , H_4SiO_4 , $m = 0$ – очень слабые.

Интересный пример изменения кислотных свойств – их усиление в ряду $\text{H}_3\text{PO}_4 (K_{a1} = 7 \cdot 10^{-3}) - \text{H}_3\text{PO}_3 (K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2}) - \text{H}_3\text{PO}_2 (K_a = 8 \cdot 10^{-2})$. В этом ряду для всех кислот $m = 1$, так как фосфористая кислота $\text{H}_3\text{PO}_3 \equiv (\text{HO})_2\text{HPO}$ имеет только два кислых водорода, а гипофосфористая $\text{H}_3\text{PO}_2 \equiv (\text{HO})\text{H}_2\text{PO}$ – один. Во всех этих молекулах имеется по одному концевому атому О, но его индукционный эффект в ряду усиливается, так как в H_3PO_4 он распределяется на три мостиковых атома О, в H_3PO_3 на два, в H_3PO_2 на один.

Отличия в основности азотосодержащих оснований связаны в основном с их протоноакцепторными свойствами. В зависимости от протоноакцепторных свойств атома N, на которые влияет прежде всего природа заместителей, эта величина может изменяться на несколько порядков. Замещение атома Н на более электроотрицательный Cl в аммиаке приводит к смещению электронной плотности на хлор вследствие индукционного эффекта. В результате способность азота к протонированию уменьшается, для NH_2Cl $K_b = 10^{-15}$ (сравните с 10^{-5} для NH_3). Замещение атома Н на алкильный радикал с обратным индуктивным эффектом приводит к увеличению протоноакцепторных свойств атома N и основности (K_b $4 \cdot 10^{-4}$ для CH_3NH_2 , $5 \cdot 10^{-4}$ для $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и т. п.). Для гуанидина $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ и его производных K_b достигает $\sim 10^{-1}$. В случае наличия ароматических колец в

молекуле важно, сохраняется ли ароматичность при присоединении протона к азоту. Так, протонирование анилина нарушает ароматичность, и катион имеет более высокую энергию и меньшую устойчивость – вследствие этого $C_6H_5NH_2$ более слабое основание, чем аммиак, $K_b = 4 \cdot 10^{-10}$.

Фосфор имеет значительно больший атомный радиус, чем азот, и меньшую электроотрицательность. Поэтому PH_3 , в отличие от NH_3 , не проявляет основных свойств в водных растворах, его $K_b = 10^{-28}$, т. е. на 23 порядка ниже, чем у аммиака – это фактически отсутствие основных свойств. Соединения фосфония (например, PH_4I), которые могут быть получены только в отсутствии воды, не являются ионными – следовательно, их нельзя рассматривать как соли, т. е. это не продукты кислотно-основного взаимодействия, в отличие от солей аммония.

2.4.2.2. Изменение кислотно-основных свойств в зависимости от положения в ПС элементов

Кислоты и основания элементов одной и той же группы ПС и даже одного и того же элемента имеют разные состав и строение, что разнообразно проявляется и в их кислотно-основных свойствах. Здесь рассмотрены лишь общие тенденции изменения кислотно-основных свойств соединений с водородом и гидратированных оксидов непереходных элементов по периодам и группам ПС; более конкретно такие свойства рассматриваются в учебниках по неорганической химии.

Для бинарных молекулярных соединений с водородом кислотные свойства усиливаются с увеличением атомного номера как по группам, так и по периодам ПС (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Величины pK_a для молекулярных соединений элементов с водородом

14 группа	15 группа	16 группа	17 группа
CH ₄ 46	NH ₃ 35	H ₂ O 16	HF 3
	PH ₃ 27	H ₂ S 7	HCl -9
		H ₂ Se 4	HBr -11
		H ₂ Te 3	HI -12

По группам ПС сверху вниз происходит увеличение длин связей, уменьшение их энергии, уменьшение энергии их гетеролитического разрыва и усиление кислотных свойств. В пределах периода энергии связей сопоставимы, но слева направо увеличивается их полярность, что уменьшает энергию гетеролитического разрыва и увеличивает кислотность. Конечно, константы кислотности 10^{-27} или тем более 10^{-46} – это фактически отсутствие кислотных свойств по Брэнстеду; метан, аммиак и фосфин не являются кислотами в водных растворах; метан и фосфин не являются и основаниями по Брэнстеду.

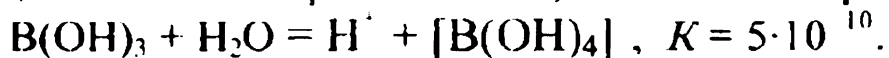
Рассмотрим главные тенденции изменения кислотно-основных свойств гидратированных оксидов (гидроксидов и оксокислот).

Для разных элементов одного периода, например, от Na до Cl в высших степенях окисления с ростом условного заряда Э от +1 до +7 увеличивается энергия и полярность связей Э-О. Это приводит к облегчению гетеролитического разрыва связи О-Н, т. е. к возрастанию в ряду $\text{NaOH} - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4$ кислотных свойств и ослаблению основных. Гидроксид натрия – сильное основание, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание, $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотерен, кремниевая кислота очень слабая, $K_{a1} = 10^{-10}$, для ортофосфорной $K_{a1} = 7 \cdot 10^{-3}$, серная – сильная.

В пределах группы ПС для гидратированных оксидов в высшей степени окисления кислотные свойства сверху вниз ослабевают, основные усиливаются. В общем такая тенденция обусловлена усилением сверху вниз по группе металлических свойств, хотя сравнение осложняется многообразием состава и строения гидратированных оксидов.

Например, гидроксиды щелочных металлов имеют одинаковый состав и строение, все они – ионные, хорошо растворимые. От LiOH к CsOH основные свойства усиливаются потому, что уменьшается энергия кристаллической решётки. Такая же тенденция наблюдается по группе 2 для соединений $\text{Э}(\text{OH})_2$, но $\text{Be}(\text{OH})_2$ – соединение не ионное, труднорастворимое, амфотерное: с кислотами образует соли Be^{2+} , например, BeSO_4 , с щелочами гидроксокомплексы $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ и даже бериллаты BeO_2^{2-} и BeO_4^{6-} в концентрированных растворах щелочей. Остальные гидроксиды ионные. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ труднорастворим, основание без проявления кислотных свойств. Далее от $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к $\text{Ra}(\text{OH})_2$ увеличиваются растворимость и основные свойства: три нижних гидроксида в группе – сильные основания, как и щёлочи.

Все гидраты оксидов элементов 13-й группы ПС труднорастворимы. Гидрат оксида бора H_3BO_3 – слабая кислота, причём одноосновная, и не за счёт образования H^+ , а вследствие присоединения OH^- :



Гидроксиды алюминия, галлия и индия амфотерны; для Al(OH)_3 преобладают основные свойства, для Ga(OH)_3 они выражены в равной степени, In(OH)_3 – основание со слабыми кислотными свойствами, растворяется с образованием гидроксииндатов $[\text{In(OH)}_6]^{3-}$ только при $\text{pH} > 13$. Гидроксид Tl(OH)_3 кислотных свойств не проявляет. Следует отметить, что фактически все гидроксиды (кроме H_3BO_3) – нестехиометрические соединения $\text{M(OH)}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с переменным содержанием воды x , которое существенно влияет на свойства, в том числе и кислотно-основные.

Для 14-й группы ПС различий в составе и строении гидратов оксидов ещё больше, и корректно сравнивать их кислотно-основные свойства можно лишь качественно. Угольная кислота неустойчива даже при комнатной температуре, представляет собой раствор CO_2 в воде (подробнее в следующем разделе). Кремниевая, германиевая, оловянная кислоты – твёрдые соединения нестехиометрического состава $\text{ЭO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, кислотно-основные свойства которых существенно зависят от x . Кремниевая кислота очень слабая, но основными свойствами не обладает. Германиевая и оловянная кислоты амфотерны. Свинец(+4) не образует гидратов, и судить о его амфотерности можно только косвенно, по гидролизу галогенидов и образовании плюмбатов(+4) при сплавлении PbO_2 с основными оксидами.

Хотя общая тенденция ослабления кислотных свойств вниз по группе ПС для гидратированных оксидов проявляется и для 15-й группы ПС, проводить конкретные сравнения затруднительно. Так, хотя азот и фосфор образуют молекулярные хорошо растворимые кислоты: сильную HNO_3 и «средней силы» H_3PO_4 ($K_{a1} = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$), они имеют разный состав и строение. Метафосфорная кислота более сильная, чем ортофосфорная, но сравнивать её с азотной тоже некорректно, так как они совпадают только по брутто-составу; реально это циклический тример $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$.

Гидратированные оксиды As, Sb и Bi, кроме As_2O_5 , плохо растворимы в воде, и сравнить их кислотно-основные свойства с соединениями N и P можно лишь качественно. Количественно можно

сравнить только ортофосфорную и ортомышьяковую кислоты. Для H_3AsO_4 $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_{a3} = 3 \cdot 10^{-12}$, т. е. кислоты имеют почти одинаковые константы ионизации. Но в сильнощелочной среде ортомышьяковая кислота образует катионные формы, так что можно сказать о её слабо выраженной амфотерности, в отличие от фосфорных кислот. Остальные гидратированные оксиды немоллекулярные, твёрдые, плохо растворимые в воде. Приводимые иногда молекулярные формулы H_3AsO_3 , HAsO_2 , $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и т. п. следует рассматривать как упрощённые: реальное строение этих соединений иное, состав часто нестехиометрический. Тем не менее тенденция к ослаблению кислотных и усилению основных сверху вниз по группе выполняется и для 15-й группы. H_3AsO_3 – слабая кислота, $K_{a1} = 10^{-9}$ (проявляет и очень слабые основные свойства, $K_{b1} = 10^{-14}$), в растворе действительно присутствуют молекулы H_3AsO_3 и ионы H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} ; $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – амфотерное соединение, в кислой среде существует в форме Sb^{3+} , в щелочной $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$; $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – основание, в кислотах растворяется с образованием Bi^{3+} , не растворяется в щелочах и не образует висмутатов(+3). В соответствии с тенденцией к увеличению кислотных свойств гидратированных оксидов элемента с увеличением степени его окисления H_3AsO_4 более сильная кислота, чем H_3AsO_3 ; у амфотерного $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ кислотные свойства проявляются сильнее, чем у $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; хотя из-за сильных окислительных свойств $\text{Bi}(+5)$ (окисляет воду до O_2) в водных растворах не существует его устойчивых форм, но известны труднорастворимые висмутаты(+5) – хотя по строению они ближе к двойным оксидам, чем к солям.

Те же тенденции проявляются и для 16-й группы ПС. Все гидратированные оксиды (не рассматриваем полоний) проявляют кислотные свойства. Серная H_2SO_4 и селеновая кислоты H_2SeO_4 – сильные. Сернистая (фактически раствор SO_2 в воде, см. в следующем разделе), селенистая и теллуристая кислоты – «средней» силы, $K_{a1} \sim 10^{-2}$ для сернистой и 10^{-3} для селенистой и теллуристой кислот. Молекулярных кислот не существует, это растворы твёрдых $\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Вокруг атома теллура вследствие большого атомного радиуса может разместиться не четыре, а шесть атомов кислорода, и он образует ортотеллутовую кислоту H_6TeO_6 , которая по правилам Полинга из-за отсутствия концевых атомов О должна быть очень слабой; и действительно, для неё $K_{a1} \sim 10^{-8}$. Для ортотеллуто-

вой кислоты получен весь ряд солей, от NaN_5TeO_6 до Na_6TeO_6 , что позволяет отнести её к шестиосновным без оговорок.

Кислотно-основные свойства для оксокислот 17-й группы ПС в основном уже рассмотрены выше. Для иода вследствие большого атомного радиуса существуют и иные кислотные формы, кроме метаиодной кислоты HIO_4 : ортоиодная H_5IO_6 , мезоиодная H_3IO_5 , триодная $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ кислоты. Как и следует из правил Полинга, H_5IO_6 ($m = 1$) слабая, $K_{a1} = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-9}$, $K_{a3} = 3 \cdot 10^{-12}$, K_{a4} и K_{a5} настолько малы, что не измерены, и при нейтрализации щелочами можно получить только кислые соли до $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$, но не средние соли. Однако существует соль Ag_5IO_6 , что позволяет отнести кислоту к пятиосновным. Между различными формами I(+7) в растворе существуют равновесия, например, $\text{IO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$, $K = 2 \cdot 10^{-10}$, зависящие от pH и температуры. Метаиодная кислота, как и остальные кислоты иода(+7), твёрдая. По правилам Полинга она должна быть сильной, но реально $K_a = 2 \cdot 10^{-2}$. Такое отклонение от правил может объясняться упрочняющим эффектом водородных связей в твёрдой фазе и переходом её молекул и анионов в растворе в иные, менее «кислые» формы.

Комплексная кислота, в которой центральный атом $\text{Mn}(+4)$, лиганды анионы IO_6^{5-} , является семиосновной с K_{a1} и $K_{a2} > 0$, $K_{a3} = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_{a4} = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_{a5} = 4 \cdot 10^{-6}$, $K_{a6} = 3 \cdot 10^{-10}$, $K_{a7} = 4 \cdot 10^{-11}$ – видимо, это рекордная основность для неорганических кислот.

2.4.2.3. Кислоты – растворы газообразных CO_2 и SO_2

Для большинства газообразных соединений, водные растворы которых проявляют кислотные или основные свойства, никаких особенностей кислотно-основных свойств нет. Первая стадия – растворение: $\text{H}_2\text{S}_г = \text{H}_2\text{S}_в$, $\text{HCl}_г = \text{HCl}_в$, $\text{NH}_3_г = \text{NH}_3_в$; вторая – кислотная или основная ионизация: $\text{H}_2\text{S}_в \rightleftharpoons \text{H}^+_в + \text{HS}_в$, $\text{HCl}_в \rightarrow \text{H}^+_в + \text{Cl}_в$, $\text{NH}_3_в + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_в + \text{OH}^-_в$.

Некоторые особенности возникают в случае обладающих кислотными свойствами газов, не содержащих в составе протонов: CO_2 , SO_2 . Кислая среда растворов этих газов объясняется образованием угольной и сернистой кислот. Эти кислоты неустойчивы, и смысл констант их кислотности несколько иной, чем в общем случае. Приведём все равновесия в водном растворе CO_2 :

- 1) $\text{CO}_{2\text{г.}} = \text{CO}_{2\text{в.}}$ – растворение;
- 2) $\text{CO}_{2\text{г.}} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_{3\text{в.}}$ – образование кислоты;
- 3) $\text{H}_2\text{CO}_{3\text{в.}} = \text{H}^+_{\text{в.}} + \text{HCO}_3^-_{\text{в.}}$ – первая ступень диссоциации;
- 4) $\text{HCO}_3^-_{\text{в.}} = \text{H}^+_{\text{в.}} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{в.}}$ – вторая ступень диссоциации.

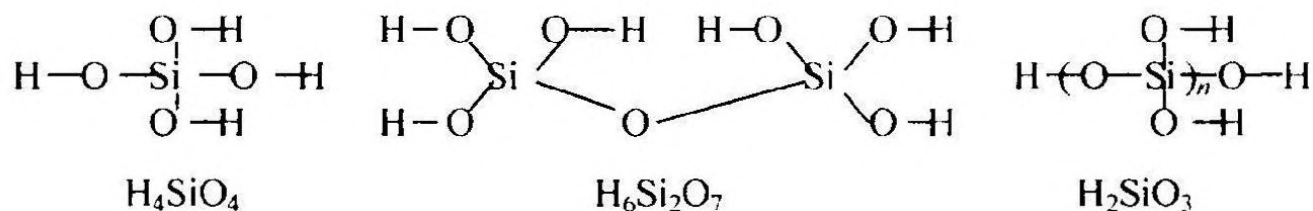
При 20 °С константа растворения $K_1 = [\text{CO}_{2\text{в.}}]/p(\text{CO}_2) = 4 \cdot 10^{-2}$, константа образования кислоты $K_{\text{обр}} = 3 \cdot 10^{-2}$ – равновесие (2) смещено влево, углекислый газ существует в растворе в основном в виде гидратированных молекул CO_2 , а не кислоты. Истинные константы диссоциации для молекулы H_2CO_3 $K_3 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3 \cdot 10^{-4}$ и $K_4 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-11}$. Из приводимых справочных величин $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$ и $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$ первая относится не к угольной кислоте, а к раствору CO_2 : $K_{a1}(\text{CO}_2) = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/([\text{CO}_{2\text{в.}}] + [\text{H}_2\text{CO}_3])$.

Аналогичная ситуация и с сернистой кислотой – в растворе сернистого газа преобладает $\text{SO}_{2\text{в.}}$, а не неустойчивые молекулы H_2SO_3 .

2.4.2.4. Твёрдые немолекулярные кислоты

Традиционные формулы твёрдых неорганических кислот « H_2SiO_3 », « H_4SiO_4 », « H_2SnO_3 », « H_2TiO_3 », « H_3SbO_4 », « H_2MoO_4 » не отражают их реального строения и для многих соединений даже химического состава, и это существенно для рассмотрения основности и силы этих кислот.

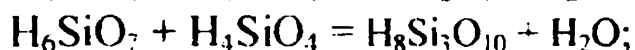
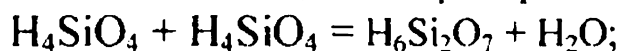
Кремниевая кислота реально имеет полимерное строение и нестехиометрический состав $\text{H}_n\text{SiO}_m \cdot z\text{H}_2\text{O}$ или, более традиционно, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где n , m , x , z – переменные и зависят от условий образования. Кремниевую кислоту можно получить обменной реакцией силикатов с более сильными кислотами (включая воду) или гидролизом таких молекулярных соединений кремния, как галогениды или органические производные. В растворе в равновесии с осадком суммарная концентрация растворимых форм (H_4SiO_4 , $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, H_2SiO_3 , $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) $\sim 10^{-3}$ моль/л.



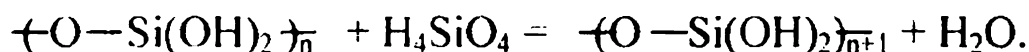
Понятие ступеней диссоциации неприменимо к полимерам, и приводимые справочные данные по второй и третьей константам

кислотности определены из гидролиза растворимых силикатов ($K_{a1} = 10^{-10}$, $K_{a2} = K_{a3} = 10^{-12}$). Эти константы кислотности кремниевой кислоты следует рассматривать как эффективные, относящиеся ко всем присутствующим в растворе формам. Малая величина K_{a1} косвенно показывает, что для всех форм кремниевой кислоты $m = 0$. Экспериментально установленное строение этих форм подтвердило отсутствие концевых атомов $=O$, имеющих двойную связь с Si. Даже близкая по составу к H_2SiO_3 метакремниевая форма не изоструктурна молекуле H_2CO_3 , а представляет собой полимер, структурная формула которого приведена на схеме выше.

Ортокремниевая кислота, молекулярную формулу которой можно записать как H_4SiO_4 , претерпевает в растворе поликонденсацию:



...



В результате в зависимости от условий поликонденсации (концентрации кремниевых форм, pH , температуры и примесей) образуются полимерные частицы с различной степенью полимеризации n и различного строения, что проявляется в свойствах, в том числе и в кислотно-основных.

Все силикаты (кроме растворимых силикатов щелочных металлов) содержат либо кремнекислородные тетраэдры, т. е. ортосиликат-ионы $[SiO_4]^{4-}$, либо полимерные анионы, в которых кремнекислородные тетраэдры соединены вершинами (т. е. через мостиковые атомы O)*. По классификации их следует отнести к полностью замещённым (средним) ортосиликатам. Исходя из этого, можно считать ортокремниевую кислоту четырёхосновной – не по числу ступеней диссоциации кислоты $SiO_2 \cdot xH_2O$ полимерного строения, а по способности к замещению протонов на катионы.

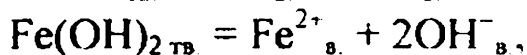
Аналогичное строение имеют гидраты оксидов элементов в степени окисления +4 – Ge, Sn, Ti. В нашу задачу не входит детальный разбор строения всех твёрдых кислот, некоторые имеют свою специфику. На примере кремниевой кислоты мы хотели показать, как

* Способов соединения множество – это островковые, ленточные, слоистые, каркасные силикаты.

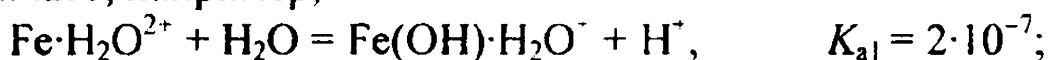
немолекулярное строение и твёрдое агрегатное состояние влияет на кислотно-основные свойства.

2.4.2.5. Труднорастворимые гидроксиды

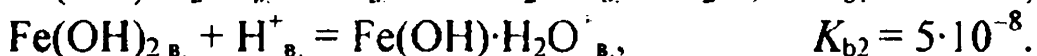
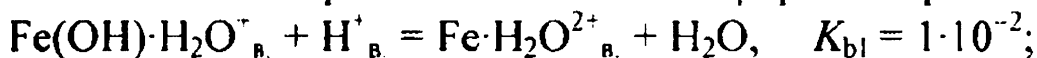
Гидроксиды металлов – ионные соединения, которые не содержат молекул ни в твёрдом состоянии, ни в растворах:



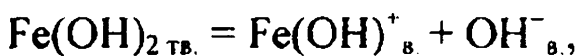
Для труднорастворимых гидроксидов металлов концентрация OH^- -ионов в их насыщенных растворах не превышает 10^{-4} моль/л и мала по сравнению даже с весьма разбавленными растворами щелочей. Поэтому труднорастворимые гидроксиды не считают сильными основаниями, хотя диссоциируют они полностью. Никакой ступенчатой диссоциации для них нет, но катионы гидролизуются ступенчато, например,



Из этих констант можно получить соответствующие константы основности для сопряжённых основных форм по Брёнстеду,



Но это не константы основной диссоциации по Аррениусу



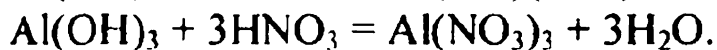
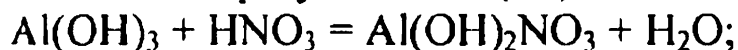
Строение многих нестехиометрических гидроксидов ($\text{Sb}(+3)$, $\text{Sb}(+5)$, $\text{Bi}(+3)$ и других) сложнее, чем чередование катионов металла и гидроксида, о чём уже упоминалось в разделе 2.4.2.2. Процессы осаждения и кристаллизации труднорастворимых гидроксидов гетерогенные, и различные термодинамические и кинетические факторы существенно влияют на их строение и свойства, в том числе кислотно-основные (подробнее об этом в разделе 3.3.3.6).

2.4.3. Амфотерность

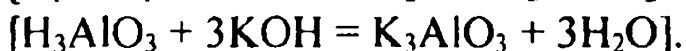
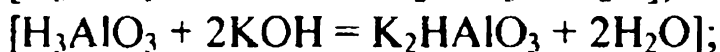
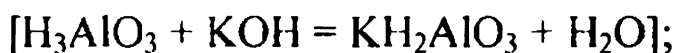
В узком смысле **амфотерность** – сочетание кислотных (протонодонорных) и основных (протоноакцепторных) свойств частицы, например, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ или $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$. Но обычно это понятие употребляется в более широком контексте –

как способность вступать в реакции и с кислотами, и с основаниями. Часто речь идёт о способности вещества *растворяться* и в кислотах, и в щелочах.

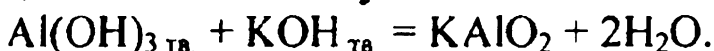
Например, гидроксид алюминия амфотерен. С кислотами он реагирует с замещением гидроксид-анионов анионами соответствующих кислот, образуя соли $Al(3+)$:



Если бы амфотерность была «симметричной», т. е. гидроксид алюминия проявлял бы кислотные свойства как алюминиевая трёх-основная кислота H_3AlO_3 , то происходило бы замещение протонов на катионы металлов оснований с образованием солей алюминиевой кислоты – алюминатов:



Уравнения взяты в квадратные скобки, так как ничего подобного в водных растворах не происходит. Алюминаты можно получить при взаимодействии $Al(OH)_3$ и твёрдых гидроксидов при нагревании, хотя обычно получаются метаалюминаты (или диалюминаты):



Гидроксид алюминия растворяется в растворах щелочей иначе, с образованием гидроксиалюминатов:



Более точная запись формулы тетрагидроксиалюминат-иона $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$. Таким образом, то, что называют *кислотностью* гидроксида алюминия вовсе не «симметрично» его основности, а является следствием склонности $Al(3+)$ к образованию гидроксо-комплексов. Приводимые константы основности $Al(OH)_3$ – фактически комбинации произведения растворимости и констант ступенчатого образования гидроксокомплексов; так, для приведённой выше реакции $K = K_L \cdot \beta_4 \sim 10$, где K_L – произведение растворимости $Al(OH)_3$, β_4 – константа устойчивости комплекса $[Al(OH)_4]^-$. Подробнее этот пример рассмотрен в следующей главе в *разделе 3.5.3.3*.

Аналогично реагируют с щелочами и другие амфотерные гидроксиды. Например, $Zn(OH)_2$ образует в растворах гидроксицинкаты $[Zn(OH)_3]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$; гидроксид олова(+4) гидроксоостаннаты(+4)

$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$; гидроксид сурьмы(+5) гидроксостибаты(+5) $[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и т. п. При твердофазном нагреве можно получить станнаты(+4) Na_2SnO_3 , стибаты(+5) KSbO_3 и т. п.

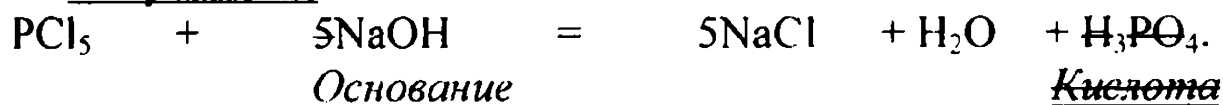
2.4.4. Учёт кислотно-основных свойств при записи уравнений реакций

Кислота и основание всегда реагируют друг с другом, давая соль. Если среди реагентов, например, окислительно-восстановительной реакции есть кислота, то приводить в качестве одного из продуктов основание – ошибка! И наоборот, даже слабая кислота не получится в реакции, если среди реагентов есть основание – между кислотами и основаниями в водных растворах всегда происходит реакция нейтрализации с образованием соли. Константы равновесия нейтрализации велики, что показано в 3.5.1.

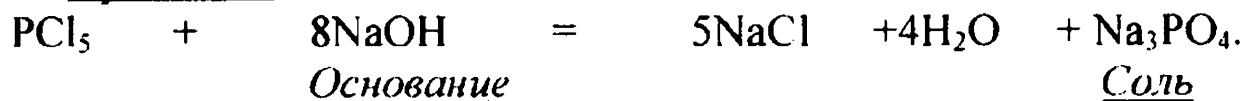
В подобных случаях следует увеличить коэффициент перед соответствующим реагентом и в качестве продукта реакции записать соответствующую соль.

Примеры:

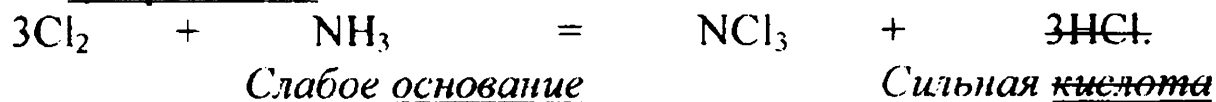
Неправильно:



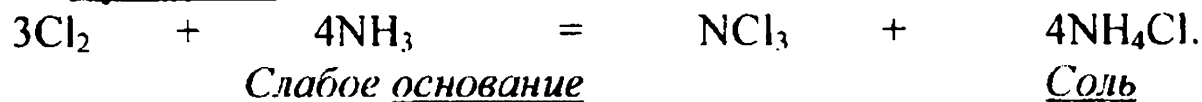
Правильно:



Неправильно:



Правильно:



Вопросы для самопроверки

К разделу 2.1

1. Дайте определения кислоты по Аррениусу и Брёнстеду. В чём их сходство и различие?

2. Являются ли кислотами по Брэнстеду следующие частицы: HNO_3 ; HNO_2 ; KHCO_3 ; HCO_3^- ; NH_4Cl ; NH_4^+ ; H_3O^+ ; Cl_2 ?

3. Выпишите для кислот по Брэнстеду из вопроса 2 соответствующие им основные формы.

4. Являются ли кислотами по Аррениусу: HNO_3 ; HNO_2 ; KHCO_3 ; HCO_3^- ; NH_4Cl ; NH_4^+ ; H_3O^+ ; Cl_2 ?

5. Дайте определения основания по Аррениусу и Брэнстеду. В чём их сходство и различие?

6. Являются ли основаниями по Брэнстеду: HNO_2 ; HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; KOH ; OH^- ; NH_3 ; NH_4Cl ; NH_4^+ ; $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$; $\text{Mg}(\text{OH})'$?

7. Выпишите для оснований по Брэнстеду из вопроса 6 соответствующие им кислотные формы.

8. Являются ли основаниями по Аррениусу: HNO_2 ; HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; KOH ; OH^- ; NH_3 ; NH_4Cl ; NH_4^+ ; $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$; $\text{Mg}(\text{OH})'$?

9. Запишите уравнение диссоциации основания Брэнстеда CH_3NH_2 в водном растворе. Укажите две сопряжённые кислотно-основные пары.

10. Дайте определение понятию *константа кислотности*. Запишите уравнение диссоциации кислоты HCN и выражение для константы её кислотности через соответствующие равновесные концентрации.

11. Что означают символы $\text{H}_\text{в}^\cdot$, H^+ , H_3O^+ при записи процессов в водных растворах? В чём различие между изолированным протоном в вакуумном канале ускорителя или в межзвёздном вакууме и «протоном» в водном растворе?

12. Дайте определения кислотно-основным и окислительно-восстановительным процессам.

13. Изменяются ли при кислотно-основных процессах степени окисления участников этого процесса?

14. Дайте определение понятию: *константа основности*. Запишите выражение для константы основности по Брэнстеду (не Аррениусу!) NH_2OH через соответствующие равновесные концентрации.

15. Известно, что концентрация может быть выражена через разные единицы измерения: % мас., % мол., моль/л, г/л и т. п. В каких

единицах и почему только и именно в них выражаются все равновесные концентрации при записи констант равновесия в растворах?

16. Дайте определение понятию *соль*.

17. Почему соли всегда твёрдые при н. у. (как правило, к тому же имеют высокую температуру плавления и твёрдость), тогда как среди кислот и оснований встречаются вещества в разных агрегатных состояниях?

18. Приведите примеры одно-, двух- и трёхосновной кислоты.

19. Классифицируйте приведённые кислоты по основности: H_3AsO_3 , HBr , H_2CO_3 , HClO , HClO_3 , HSCN , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

20. Классифицируйте приведённые основания по кислотности: CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$, CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NH_3 , N_2H_4 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

21. Приведите весь список сильных неорганических кислот. Запомните его!

22. Приведите весь список сильных оснований. Запомните его!

23. В чём состоит главное отличие сильных кислот от слабых?

24. Почему константы ступенчатой диссоциации последовательно уменьшаются?

25. Почему неизвестны многоосновные неорганические кислоты, сильные одновременно по нескольким ступеням?

26. Приведите примеры средней соли алюминия, кислой соли аммония и основной соли меди (+2).

27. Приведите примеры средней и кислой соли серной кислоты.

28. Приведите примеры средней, кислой и основной соли железа (+3).

29. Запишите уравнения электролитической диссоциации CuCl_2 и Na_2HPO_4 .

30. На сколько ионов диссоциируют (в расчёте на формульную единицу) следующие соли: CsCl ; K_2SO_4 ; KHSO_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NH_4HSO_4 ?

31. Приведите примеры средних солей, диссоциирующих (в расчёте на формульную единицу) на:

а) два иона;

б) три иона;

- в) четыре иона;
- г) пять ионов.

32. Приведите примеры кислых солей, диссоциирующих (в расчёте на формульную единицу) на:

- а) два иона;
- б) три иона;
- в) четыре иона.

33. Приведите примеры всех возможных солей алюминия и соляной кислоты.

34. Приведите примеры всех возможных солей аммония и ортофосфорной кислоты.

35. Могут ли сосуществовать в растворе без образования новых классов соединений:

- а) две кислоты;
- б) два основания;
- в) кислота и основание;
- г) кислая соль и основная соль?

К разделу 2.2

1. Что такое самодиссоциация (автопротолиз)? Запишите уравнение автопротолиза воды.

2. Что такое ионное произведение воды? Является ли оно константой равновесия, константой скорости либо какой-то иной константой?

3. Константой равновесия какого процесса является ионное произведение воды?

4. Верно ли утверждение: ионное произведение воды всегда равно $1 \cdot 10^{-14}$?

5. Зависит ли, и если да, то как, ионное произведение воды от:

- а) концентрации $[\text{Na}^+]$ в растворе?
- б) концентрации $[\text{H}^+]$ в растворе?
- в) вообще от каких-либо концентраций?
- г) от температуры?
- д) от объёма раствора?

6. Является ли ионное произведение воды константой её кислотности? Константой её основности?

7. Изменяются ли и как (качественно) K_w и степень автопротолиза воды при добавлении кислоты?

8. Дайте определение водородному показателю pH .
9. Логарифм по какому основанию фигурирует в определении pH ?
10. В каких единицах выражается концентрация $[H^+]$ в определении pH и почему?
11. Верно ли, что для любых нейтральных растворов $pH = 7$?
12. При каких условиях pH нейтрального раствора может быть равен 6 и даже меньше?
13. Верно ли, что $pH + pOH = 14$ для ст. у.?
14. Верно ли, что $pH + pOH = 14$ для любых условий?
15. Рассчитайте степень самодиссоциации воды при ст. у. и при $100^\circ C$.
16. Рассчитайте концентрацию $[H^+]$ в воде при ст. у. в % мас.
17. Сколько ионов OH^- (в штуках) находится в 1 мл воды при ст. у.?
18. Определите pH 0,001 М раствора азотной кислоты.
19. Определите pH 0,1 М раствора $RbOH$.
20. Определите pH 0,005 М раствора $Ra(OH)_2$.
21. К 1 л 0,2 М раствора HCl добавили 1 л 0,2 М $NaCl$. Найти концентрацию всех частиц и pH полученного раствора.
22. К 1 л 0,2 М раствора HBr добавили 1 л 0,2 М раствора HCl . Найти pH полученного раствора.
23. Раствор HNO_3 имеет $pH = 2$. Какова концентрация кислоты?
24. Сколько азотной кислоты (в г) находится в 200 мл раствора, имеющего $pH = 3$?
25. К 100 мл раствора соляной кислоты с $pH = 2$ добавили 400 мл той же кислоты с $pH = 3$. Определить pH полученного раствора.
26. Какой объём газообразного хлороводорода (при н. у.) нужно растворить, чтобы получить 1 л раствора соляной кислоты с $pH = 2$?
27. Может ли pH принимать отрицательные значения?
28. Определите pH и степень диссоциации 0,01 М раствора $HClO$ ($K_a = 1 \cdot 10^{-8}$).
29. Как изменится pH и степень диссоциации 0,01 М раствора $HClO$ ($K_a = 10^{-8}$) при разбавлении раствора в 2 раза?

30. Для 0,1 М раствора HAsO_2 ($K_a = 10^{-9}$) $pH = 5$. Определите начальную концентрацию кислоты.

31. Рассчитайте концентрации $[\text{OH}^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$ и $[\text{H}^+]$ для различных начальных концентраций водного раствора NH_3 ($K_b = 10^{-5}$): 0,3 моль/л и 0,03 моль/л.

32. Степень диссоциации 0,1 М кислоты HX равна 0,0001. Найдите константу кислотности.

33. Степень диссоциации 0,1 М кислоты HY равна 0,5. Найдите константу кислотности.

34. Для 0,1 М раствора основания B $pH = 9$. Найдите константу основности.

35. Найдите концентрации всех частиц и степень диссоциации для 0,001 М раствора кислоты HX . $K_a(\text{HX}) = 0,01$.

36. Что такое гидролиз солей в рамках подхода Брэнстеда?

37. Запишите уравнения всех процессов в растворе для соли KCN . Укажите сопряжённые кислотно-основные пары.

38. Запишите уравнения всех процессов в растворе для соли NH_4I . Укажите сопряжённые кислотно-основные пары.

39. Какая среда будет в растворе KClO ? Запишите выражение для константы гидролиза через равновесные концентрации.

40. Оцените концентрации всех частиц, pH и степень гидролиза аниона для 0,04 М раствора KCN , если для HCN $K_a = 10^{-9}$.

41. Оцените концентрации всех частиц, pH и степень гидролиза аниона для 0,1 М раствора NH_4I , если для NH_3 $K_b = 10^{-5}$.

42. Как изменяется степень гидролиза при разбавлении?

43. Для 0,1 М раствора соли NaX $pH = 9$. Найти pH 0,1 М раствора кислоты HX .

44. Запишите уравнения гидролиза катиона Fe^{2+} по обеим ступеням. Укажите сопряжённые кислотно-основные пары.

45. Оцените pH 0,1 М раствора FeCl_2 , если для $(\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O})$ $K_a = 10^{-7}$.

46. Расположите в порядке увеличения pH (не прибегая к расчётам, основываясь на уравнениях процессов, происходящих с веществами в растворе, и представлениях о сильных и слабых кислотах и основаниях), растворы электролитов одинаковой концентрации:

- а) NaCl , HCl , HCN , NaOH ;
- б) BaCl_2 , Ba(OH)_2 , NaCl , NaOH ;
- в) NH_3 , NH_4Cl , NaCl , NaOH ;
- г) H_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 ;
- д) H_2SO_4 , NaHSO_4 , NaOH , Na_2SO_4 ;
- е) HCN , KCl , KCN , KOH .

47. Расположите в порядке увеличения pH растворы HI , I_2 , KCN , KOH .

К разделу 2.3

1. Изменяются ли и как (качественно) K_w и степень автопротолиза воды при добавлении кислоты?

2. Два раствора разных кислот имеют pH 5,3 и 6,7. В каком случае при расчётах концентраций придётся учитывать автопротолиз воды?

3. К 2 л 0,1 М раствора HBr добавили 1 л 0,2 М раствора HCl . Найдите pH полученного раствора.

4. К 1 л 0,2 М раствора кислоты HX ($K_a = 10^{-5}$) добавили 0,2 моль HCl . Найдите pH полученного раствора.

5. К 1 л 0,2 М раствора кислоты HX ($K_a = 10^{-5}$) добавили 1 л 0,2 М раствора HCl . Найдите pH полученного раствора.

6. К 1 л 0,2 М раствора NH_3 ($K_b = 10^{-5}$) добавили 1 л 0,2 М раствора NaOH . Найдите pH полученного раствора.

7. Назовите главное свойство буферных растворов.

8. Из чего состоят буферные растворы?

9. Почему не могут быть буферными растворы, содержащие следующие пары электролитов:

- а) $\text{HCl} + \text{NaCl}$;
- б) $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$?

10. В каких случаях при реакциях кислот и оснований образуются буферные растворы:

- а) 1 л 0,2 М CH_3COOH + 1 л 0,1 М NaOH ;
- б) 1 л 0,2 М CH_3COOH + 1 л 0,2 М NaOH ;
- в) 1 л 0,1 М CH_3COOH + 1 л 0,2 М NaOH ;
- г) 1 л 0,2 М CH_3COOH + 2 л 0,2 М NaOH ?

11. Можно ли считать воду буфером, поддерживающим $pH = 7$?

12. Определите pH растворов, полученных сливанием:

- а) 1 л 0,2 М CH_3COOH + 1 л 0,1 М NaOH ;
- б) 1 л 0,2 М CH_3COOH + 1 л 0,2 М NaOH ;
- в) 1 л 0,1 М CH_3COOH + 1 л 0,2 М NaOH ;
- г) 1 л 0,2 М CH_3COOH + 2 л 0,2 М NaOH .

13. Оцените pH 0,5 М раствора ортофосфорной кислоты.

14. Оцените pH насыщенного раствора CO_2 в воде, если его растворимость $\sim 0,04$ моль/л, а для угольной кислоты (т. е. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) $K_{a1} = 10^{-7}$. Почему для оценки достаточно константы кислотности по первой ступени?

15. Оцените pH 1 М раствора Na_2CO_3 , если для H_2CO_3 $K_{a1} = 10^{-7}$, $K_{a2} = 10^{-11}$. Какая из двух констант не нужна для оценки pH ?

16. В растворе какой соли – калиевой или аммониевой – будет в большей степени гидролизован карбонат-анион и почему?

17. В растворе какой соли – нитрата или карбоната – будет в большей степени гидролизован катион аммония и почему?

18. Расположите в порядке увеличения pH (не прибегая к расчётам, основываясь на уравнениях процессов, происходящих с веществами в растворе, и представлениях о сильных и слабых кислотах и основаниях), растворы электролитов одинаковой концентрации:

- а) KCl , HCl , KCN , KOH ;
- б) NaCN , NH_4Cl , NH_4CN , NaOH ;
- в) HCN , NH_3 , NH_4CN , NaOH .

К разделу 2.4

1. Почему константы кислотности увеличиваются с температурой?

2. Как и почему изменяется кислотность соединений элементов с водородом по периодам и группам ПС элементов?

3. Как и почему изменяется сила кислот в ряду HClO_n , n от 1 до 4?

4. Почему HNO_3 – сильная кислота, а H_3PO_4 нет?

5. Почему для кремниевой кислоты не характерны π -связи, в отличие от угольной?

6. Что такое амфотерность в узком и широком смысле? Запишите реакции $\text{Zn}(\text{OH})_2$ с H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

2.5. Заключение

Для физико-химических свойств растворов важно различать растворы электролитов (имеются ионы) и неэлектролитов (не диссоциируют). Соли, кислоты и основания в водных растворах диссоциируют, причём соли, сильные кислоты и основания диссоциируют полностью (сильные электролиты), слабые кислоты и основания – частично (слабые электролиты).

Наиболее общая и удобная для описания кислотно-основных свойств растворов протонная теория Брёнстеда определяет кислоту как донор протона, а основание как акцептор, для каждого кислотно-основного процесса происходит перенос протона от кислоты к основанию и имеются две сопряженные кислотно-основные пары, одна из которых – вода ($\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$ или $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$). По Аррениусу основания – вещества, диссоциирующие с образованием OH^- . Вода является источником и регулятором содержания протонов и гидроксид-ионов в растворах за счет равновесия $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, константа которого называется ионным произведением воды. $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ (при стандартных условиях). Показатель кислотности (основности) раствора $pH = -\lg[\text{H}^+]$. В кислых растворах преобладают H^+ ($pH < 7$ при ст. у.), в щелочных OH^- ($pH > 7$ при ст. у.).

Чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное основание (её анион) – соли слабых кислот с сильными основаниями гидролизуются по аниону с образованием OH^- ; чем слабее основание, тем сильнее сопряженная кислота (его катион) – соли таких оснований с сильными кислотами гидролизуются по катиону с подкислением среды. Соли сильных кислот и оснований не гидролизуются. Соли слабых кислот со слабыми основаниями гидролизуются и по аниону, и по катиону. Протекание гидролиза можно регулировать изменением условий: концентрации, температуры, pH .

Измерение pH растворов производится с помощью индикаторов, изменяющих окраску в зависимости от кислотности среды, и с помощью специального метода, основанного на потенциометрии – pH -метрии – который описан далее в главе 4.

Изложенные принципы рассмотрения кислотно-основных равновесий применимы для решения любых задач: как прямых (расчёт равновесных концентраций при известных начальных концентрациях и константах равновесия), так и обратных (расчёт неизвестных кон-

стант равновесия из известных равновесных концентраций) и комбинированных (известны некоторые из констант, равновесных и / или начальных концентраций, и требуется определить оставшиеся). Выражения констант равновесия через соответствующие равновесные концентрации не изменяются ни при каких обстоятельствах – любых изменениях концентраций исходных, конечных и не участвующих в равновесии веществ, в том числе при подкислении или подщелачивании. С изменением начальных концентраций участвующих в равновесии веществ изменяются только равновесные концентрации, а величины констант при данной температуре остаются неизменными. При изменении температуры величины констант равновесия изменяются с температурой, $K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$, при этом их выражения через равновесные концентрации не изменяются.

Сила кислот и оснований зависит от их строения, которое определяет энергии гетеролитического разрыва связей (отрыва протона или гидроксида) и энергии сольватации исходных и образующихся при диссоциации частиц. Для водородных соединений кислотные свойства усиливаются с увеличением атомного номера как по группам, так и по периодам ПС. Для оксокислот выполняются правила Полинга: ступенчатые константы последовательно убывают; кислоты тем сильнее, чем больше концевых атомов кислорода приходится в соединении на атом элемента. Для твёрдых немалекулярных кислот отсутствует ступенчатая диссоциация и неприменимы понятия ступеней диссоциации. Концентрация гидроксид-ионов в насыщенных растворах труднорастворимых гидроксидов металлов мала, и их не считают сильными электролитами, хотя в их растворах отсутствуют недиссоциированные молекулы.

В главе 2 и далее в пособии рассмотрены только идеальные растворы, но при переходе к неидеальным принципы рассмотрения равновесий не изменяются – только концентрации заменяются на активности, и если известны соответствующие коэффициенты активности, то значения концентраций рассчитываются без принципиальных затруднений.

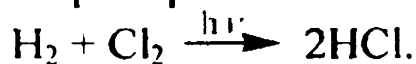
ГЛАВА 3. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

3.1. Химические реакции в растворах

3.1.1. Уравнение химической реакции

В самом общем виде химическая реакция может быть схематически представлена как превращение: **Реагенты** $\rightarrow$ **Продукты**. В случае если в реакции между стехиометрическими веществами образуются стехиометрические вещества, изменение состава при реакции подчиняется **стехиометрическому уравнению**, например, $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$. В левой части уравнения пишутся формулы исходных веществ (реагентов), в правой части – веществ, получаемых в результате протекания химической реакции (продуктов реакции, конечных веществ). Знак равенства, связывающий левую и правую часть, указывает, что общее количество атомов элементов, участвующих в реакции, остается постоянным, что отражает закон сохранения массы. Это достигается расстановкой перед формулами **стехиометрических коэффициентов** (обычно для удобства выбираются целочисленные), показывающих количественные соотношения между реагентами и продуктами реакции. Здесь стехиометрические коэффициенты 2 : 1 : 2 отражают соотношение реагирующих веществ: из двух молей (атомов) натрия на один моль (молекул) хлора образуется два моля NaCl . Со стехиометрическим уравнением можно оперировать, как с алгебраическим – переносить члены из правой части в левую и наоборот с изменением знака, умножать или делить все стехиометрические коэффициенты на одно и то же число. Знак равенства может означать и наличие химического равновесия, однако для подчёркивания наличия равновесия (а также для акцентирования обратимости реакции) используются двусторонние стрелки, например, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Необратимость реакции или смещение равновесия в одном направлении подчеркивают односторонней стрелкой, $\text{HCl}_{\text{газ}} \rightarrow \text{H}_{\text{в}}^+ + \text{Cl}_{\text{в}}^-$. Химические уравнения могут содержать дополнительные сведения об особенностях протекания реакции. Если химическая реакция протекает под влиянием внешних воздействий (температура T , давление P , излучение $h\nu$ и т. д.),

это указывается соответствующим символом, как правило, над (или под) знаком равенства, например:



В общем виде уравнение реакции обычно представляется как алгебраическое уравнение

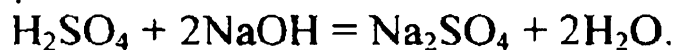
$$\sum_i a_i A_i = \sum_j b_j B_j,$$

где A_i – исходные реагенты, a_i – их стехиометрические коэффициенты; B_j – продукты реакции, b_j – их стехиометрические коэффициенты. В этом случае все коэффициенты a_i и b_j положительны. Вторым вариантом, использующимся при проведении расчётов термодинамических величин,

$$\sum_i y_i Y_i = 0,$$

где Y_i – все участники реакции, y_i – их стехиометрические коэффициенты. В этом случае $y_i > 0$ для продуктов реакции и $y_i < 0$ для исходных реагентов.

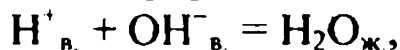
Для реакций в растворах с участием электролитов используются **молекулярная и ионная форма записи** уравнения реакции. Уравнение полной нейтрализации серной кислоты гидроксидом натрия в молекулярной форме:



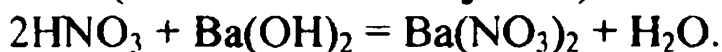
Уравнение в **ионной полной форме** отражает электролитическую диссоциацию: сильные электролиты отображаются в виде ионов, в котором они и существуют в реальных растворах, тогда как слабые электролиты, неэлектролиты и труднорастворимые соединения (малодиссоциированные вещества) записываются в молекулярной форме:



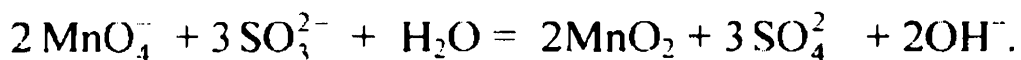
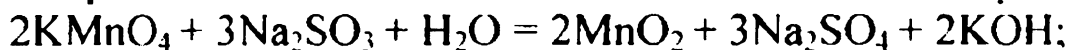
После «приведения подобных» и сокращения коэффициентов получается **сокращённая ионная форма записи**:



которая отражает тот факт, что любая реакция нейтрализации между сильной кислотой и сильным основанием сводится к образованию молекулы воды в жидком состоянии из гидратированных протона и гидроксид-иона. Например, реакция между азотной кислотой и гидроксидом бария будет записана точно таким же уравнением, хотя полная форма записи (индексы далее опустим) выглядит иначе:



Ещё пример молекулярной и краткой ионной формы записи уравнения реакции для окислительно-восстановительной реакции:



При ионной форме записи количество электрических зарядов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым (закон сохранения заряда, он же принцип электронейтральности).

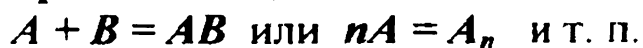
3.1.2. Классификация химических реакций

Для классификации химических реакций используют самые различные классификационные признаки, связанные как с отличиями на микро- (атомно-молекулярном) уровне, так и некоторые макроскопические или даже формальные отличия. Существуют классификации по локализации реакций (гомогенные, гетерогенные), по обратимости (обратимые – необратимые), по тепловому эффекту (экзо- и эндотермические), по вызывающему реакцию фактору (термические, фотохимические, радиационно-химические) и т. п. Поскольку здесь нас интересуют только ионные реакции в водных растворах, ограничимся классификациями по природе переносимых частиц и по изменению количества частиц (формульных единиц).

Наиболее информативна **классификация по природе частиц, переносимых при химическом превращении от одних веществ (исходных) реагентов к другим (продуктам): кислотно-основные** (переносятся протоны), рассмотрены в главе 2; **окислительно-восстановительные** (переносятся электроны), рассмотрены далее в главе 4 настоящего пособия. Третий вариант – **перенос ионов или молекул** (молекулярных фрагментов). В особую группу выделяют реакции с переносом частиц, содержащих донорные электронные пары – к ним относятся многие реакции с участием комплексных соединений.

Поскольку предмет настоящей главы – обменные реакции, рассмотрим соответствующую классификацию – по изменению количества частиц (формульных единиц) в результате реакции. Это количество может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменным – это соответственно реакции **присоединения (ассоциации), разложения (диссоциации), замещения, обмена и переноса**.

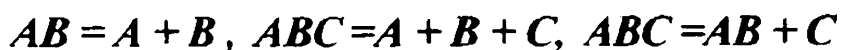
1) **Реакции присоединения (ассоциации)** – реакции, в результате которых происходит уменьшение количества структурных единиц (атомов, ионов, групп атомов) в продуктах по сравнению с исходными реагентами, в самом общем виде реакции типа



Например, $2O = O_2$, $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$, $BaO + CO_2 = BaCO_3$, $2NO_2 = N_2O_4$, $Zn + S = ZnS$, $SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$ и все реакции полимеризации.

Эти реакции отличаются по многим признакам, но самое главное, что их объединяет – образование дополнительных химических связей (в продуктах реакций присоединения связей больше, чем в исходных реагентах). Следовательно, чаще всего такие реакции протекают с выделением энергии (не всегда, так как величина энергии связи различна для разных связей).

2) Противоположный случай, **увеличение числа частиц в продуктах реакции относительно исходных реагентов – реакции разложения**,



и т. п., например, $Cl_2 = 2Cl$, $O_3 = 3O$, $2O_3 = 3O_2$, $NH_4Cl = NH_3 + HCl$, $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$, а также обратные реакции для приведённых выше, в п. 1. Подобные реакции в растворах электролитов называют не разложением, а **диссоциацией**, например, $Fe(NO_3)_3_{\text{в.}} = Fe^{3+}_{\text{в.}} + 3NO_3^{-}_{\text{в.}}$, $HCl_{\text{газ}} = H^+_{\text{в.}} + Cl^-_{\text{в.}}$.

Реакции разложения приводят не только к увеличению формальной характеристики – количества «частиц», но, что более важно, и к уменьшению количества химических связей в результате реакции. В общем, в реакциях разложения количество химических связей уменьшается, из сложных молекул (структурных единиц) в результате образуются более простые.

Поскольку реакции разложения приводят к уменьшению количества химических связей в продуктах по сравнению с исходными реагентами, то для протекания реакций требуется энергия – либо тепловая, т. е. повышение температуры способствует разложению, либо соответствующие фотоны для фотохимических реакций, либо электрическая энергия и т. п.

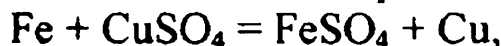
Реакции, в результате которых число структурных единиц не изменяется, подразделяют на **реакции замещения, обмена и переноса**,

но граница между ними не настолько отчетливая, как для разложения – присоединения.

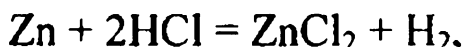
3.1 К реакциям *замещения* относят реакции, в результате которых одна из участвующих в реакции частиц «вытесняет» (замещает, англ. *displacement* или *replacement*) другую, являющуюся частью более сложной частицы:



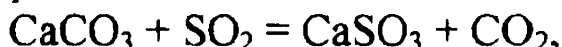
и т. п. Примерами реакций замещения могут служить совершенно разные по природе замещающих частиц реакции:



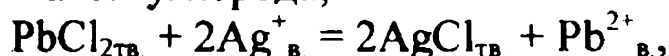
элементарное железо замещает медь в соединении;



цинк замещает водород;



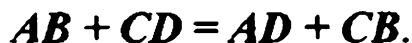
более кислый оксид SO_2 замещает в соли менее кислый, CO_2 , а во все не атом серы – атом углерода;



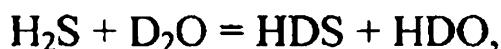
два иона серебра замещают ион свинца в твёрдом соединении. Здесь корректнее говорить о сохранении числа формульных единиц, а не частиц, так как число ионов уменьшается.

Первые два примера относятся к окислительно-восстановительным реакциям, в двух последних степени окисления не изменяются. Замещаются как атомы элементов, так и многоатомные группы (такие реакции иногда выделяют в отдельный подкласс).

3.2. При *реакциях обмена* (в английской литературе используют термин *double displacement*, *double replacement*) участвующие в реакции молекулы или ионы обмениваются своими частями:



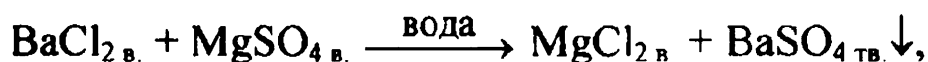
Принципиального отличия с реакциями замещения нет. Как и для реакций замещения, наблюдается большое разнообразие по природе переносимых частиц, которое можно увидеть из приведённых примеров:



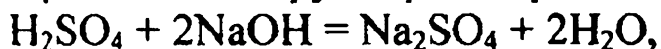
реакция изотопного обмена;



«статистический» обмен;

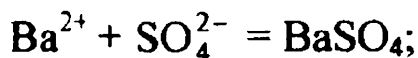


ионный обмен с образованием труднорастворимого соединения;



реакция нейтрализации.

Следует отметить, что реакции ионного обмена, представляющие наиболее многочисленную группу реакций этого класса, по сути являются реакциями ассоциации ионов, протекающими после соответствующих реакций диссоциации. Это явно видно при краткой ионной форме записи двух последних реакций:

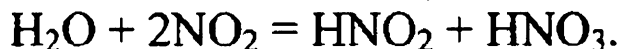
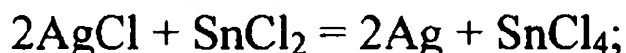
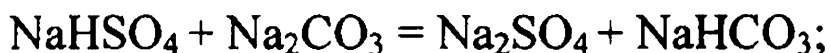


Но, поскольку и любая другая реакция обмена обязательно включает диссоциацию и ассоциацию частиц (в таком либо обратном порядке), реакцию ионного обмена, записанную в молекулярной форме, формально относят к реакциям обмена.

3.3. В реакциях переноса атом или группа атомов переходит от одной структурной единицы к другой:



например,



Как и реакции замещения и обмена, эта классификационная группа объединяет самые разные по природе реакции.

Конечно, классификация, оперирующая переносом неких абстрактных «частиц» A , B , C , AB и т. п., основанная на комбинаторике, по существу формальна и не обладает какой-либо предсказательной силой (кроме прогноза уменьшения энергии при процессах присоединения и увеличения при разложении). Однако именно эта формальность подхода делает такую классификацию наиболее общей, поэтому она широко применяется в химии.

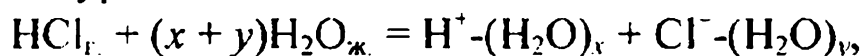
3.1.3. Обменные реакции в водных растворах

Как уже показано в предыдущем разделе, к обменным реакциям можно отнести совершенно различные по природе переносимых частиц реакции – от кислотно-основных до окислительно-восстановительных. Далее в настоящей главе рассматриваются реакции об-

мена в широком смысле, включающем и обмен, и замещение, и перенос, но протекающие с переносом ионов (включая протоны), без переноса электронов. Реакции с участием комплексных соединений выделены в особый раздел. Реакции с переносом электронов (окислительно-восстановительные реакции) рассмотрены в отдельной главе 4.

Все эти реакции включают процесс электролитической диссоциации. Общий формальный термин диссоциация имеет разное конкретное содержание для диссоциации в газовой фазе и жидком растворе. Сравним реакции диссоциации хлороводорода в газе и растворе. В газовой фазе разложение молекулы хлороводорода на ионы (называемое гетеролитическим разрывом связи) $\text{HCl}_g = \text{H}_g^+ + \text{Cl}_g^-$ приводит только к разрыву исходной связи H-Cl в молекуле (ещё и с переносом электрона на атом хлора), новых связей при этом не образуется. Очевидно, что такой процесс требует затрат энергии, и реально его можно провести со значительным выходом только при очень высоких температурах или облучении весьма коротковолновым («жёстким») ультрафиолетовым излучением (для гомолитической диссоциации $\text{HCl}_g = \text{H}_g + \text{Cl}_g$ требуется меньшая энергия, но также повышенные температуры или УФ-излучение).

При диссоциации в водном растворе в процессе участвуют молекулы растворителя – воды, хотя их обычно не указывают при записи уравнения реакции. Однако в уравнении диссоциации хлороводорода в воде $\text{HCl}_r = \text{H}_v^+ + \text{Cl}_v^-$ нижние индексы «в.» указывают, что протон* и хлорид-ион существуют в растворе в сольватированном состоянии, т. е. взамен разорванной связи H-Cl в исходной молекуле образуются новые, между ионами и полярными молекулами растворителя, воды (ион-дипольные связи), и правильнее было бы записывать это уравнение так:



где x и y – количество молекул воды, сольватирующих протон и хлорид-ион соответственно. Именно за счёт энергии этих образующихся в результате электролитической диссоциации связей между продуктами диссоциации и растворителем возможно протекание

* На самом деле даже не протон, а катион гидроксония, H_3O^+ , как подробно разобрано в главе 2.

диссоциации в растворах (и в том числе процессов растворения) при относительно низких температурах, комнатной и ниже. Электролитическая диссоциация уже разобрана в главе I.

Тем не менее, формально процессы электролитической диссоциации кислот, солей и оснований по Аррениусу можно отнести к процессам диссоциации по классификации, основанной на изменении количества частиц (хотя корректнее говорить о формульных единицах) в результате реакции. Для процесса, происходящего в растворе с основаниями Брёнстеда, $B + H_2O = BH^+ + OH^-$, количество частиц не меняется – это перенос протона с молекулы воды на молекулу основания В, что по формальной классификации относится к реакциям переноса, или в самом широком смысле к обменным реакциям. И хотя иногда в литературе такие процессы называют основной диссоциацией, уместнее называть их *основной ионизацией*.

К обменным реакциям в водных растворах относятся реакции нейтрализации между кислотами и солями, процессы гидролиза солей, реакции с образованием или растворением твёрдых веществ – процессы осаждения и растворения, а также некоторые реакции с участием комплексных соединений.

3.2. Равновесия осаждения / растворения

3.2.1. Растворимость и произведение растворимости

Растворимость – это содержание (концентрация) растворённого вещества в насыщенном (равновесном) растворе. Растворимость – максимально возможное содержание вещества в растворе при равновесии. В более широком понимании растворимость – это способность вещества образовывать растворы с другими веществами: это вещество *хорошо растворимо* в воде, данное соединение *плохо растворимо* в бензоле и т. п.

По растворимости в воде электролиты (кислоты, основания, соли) можно разделить на две группы: *хорошо растворимые* и *труднорастворимые* – в «школьных» таблицах растворимости против первых ставят «+» или «р» (растворимые), а против вторых «–» или «н», (нерастворимые). Границу между ними можно условно провести по величине растворимости 0,01–0,001 моль/л, подробнее об этом

в следующем разделе 3.2.2. К труднорастворимым относятся многие соли (сульфиды, большинство карбонатов, фосфатов, многие сульфаты, все силикаты, кроме силикатов щелочных металлов, некоторые галогениды и другие) и гидроксиды металлов, кроме щелочных и щелочноземельных. Хорошо растворимы в воде все нитраты и нитриты, перхлораты, хлораты, многие сульфаты и галогениды, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов и т. д. Из солей однозарядных катионов труднорастворимы галогениды Ag^+ , Cu^+ , Pb^+ , Hg_2^{2+} , из солей щелочноземельных металлов карбонаты и сульфаты. Соли щелочных металлов хорошо растворимы (за исключением некоторых солей крупных катионов, начиная с калия, с крупными, часто комплексными анионами).

Если труднорастворимые соединения являются продуктами обменных реакций в водных растворах, то они образуются в твёрдом состоянии – как принято говорить в химии, *выпадают в осадок* (рис. 3.1). Например,

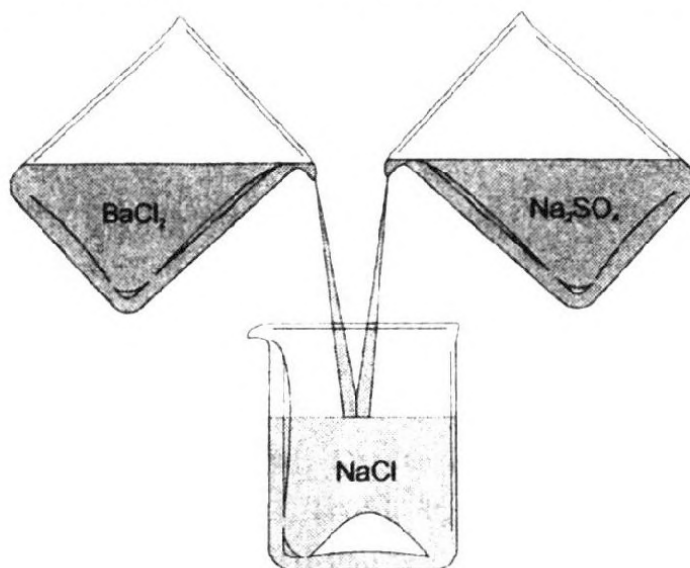
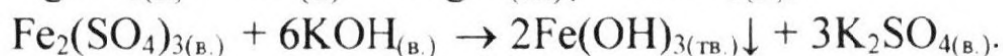
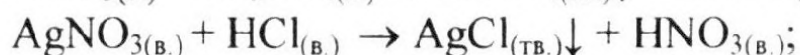
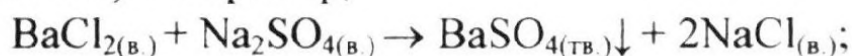
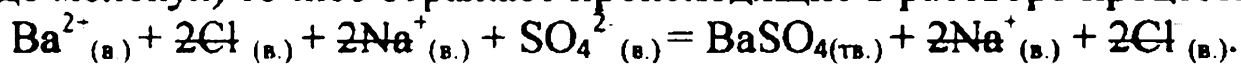


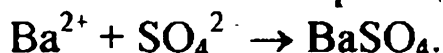
Рис. 3.1. Выпадение осадка BaSO_4 (показан белым) при обменной реакции $\text{BaCl}_{2(\text{в.})} + \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{в.})}$

Односторонние стрелки подчёркивают, что такие реакции протекают, как правило, необратимо. Все участники записанных процессов – сильные электролиты, и существуют в растворе в виде ионов (кроме находящихся «в осадке» твёрдых веществ). Поэтому запись уравнений в ионной форме (когда сильные хорошо растворимые

электролиты записывают в виде ионов, а остальные вещества – в виде молекул) точнее отражает происходящие в растворе процессы:



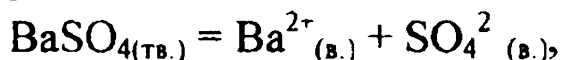
Из приведённого полного уравнения видно, что состояние Na^{+} и Cl не изменилось; $\text{BaSO}_{4(тв)}$ образуется и в том случае, если вместо BaCl_2 взять любую другую хорошо растворимую соль бария, например, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, а вместо $\text{Na}_2\text{SO}_{4(в)}$ – любой хорошо растворимый сульфат (аммония, магния и т. п. или H_2SO_4). Поэтому с уравнением химического процесса можно обращаться как с математическим – приведём «подобные». Заодно опустим индексы «в.». Получим сокращённую запись уравнения обменной реакции в ионной форме:



Это *уравнение осаждения* труднорастворимого сульфата бария из растворов, содержащих одновременно ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} . Какой бы малой ни была растворимость (для сульфата бария она составляет около 10^{-5} моль/л), абсолютно нерастворимых в воде электролитов не бывает, вопрос только в величине растворимости, но нулевой она быть не может! Поэтому наряду с реакцией осаждения можно привести и обратную *реакцию растворения*:



При контакте твёрдого BaSO_4 с его насыщенным раствором существует равновесие



при котором с равной скоростью происходят и растворение, и осаждение.

Равновесие между твёрдым веществом и его жидким раствором – гетерогенное. Описание гетерогенных равновесий подчиняется всем законам химической термодинамики, но имеет некоторые особенности по сравнению с гомогенными. При гетерогенных равновесиях некоторые участники находятся в фазах постоянного состава, активность которых не изменяется при протекании процесса. В рассматриваемом примере фаза постоянного состава – $\text{BaSO}_{4(тв)}$. Соответственно его концентрация не входит в выражение константы равновесия через соответствующие равновесные концентрации:

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^*.$$

* Напомним, что равновесные молярные концентрации обозначаются квадратными скобками, прочие (текущие, начальные) – буквой *c*.

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^*.$$

Константа равновесия представляет собой произведение двух величин: равновесных концентраций катиона и аниона, выраженных в моль/л (так как за стандартное состояние растворённых веществ принято состояние в идеальном растворе с концентрацией 1 моль/л). Поэтому *величина* K_L получила специальное название – *произведение растворимости*. В некоторых изданиях K_L часто обозначается как PP , что может вносить некоторую путаницу, так как произведение реакции, P , совсем другое понятие химической термодинамики**.

Понятие растворимости для электролитов имеет особенности, связанные с тем, что разные электролиты диссоциируют на разное количество ионов (в расчёте на формульную единицу). Для диссоциирующего на два иона BaSO_4 всё просто: растворимость, обозначаемая обычно как L (иногда S) равна концентрации катионов и анионов:

$$L(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_L}.$$

Если электролит диссоциирует более чем на два аниона, концентрации катиона и аниона не равны. Например, рассмотрим $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



$$K_L = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2;$$

$$L = L(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}];$$

$$K_L = L \cdot (2L)^2 = 4L^3;$$

$$L = [\text{Fe}^{2+}] = \sqrt[3]{K_L/4};$$

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

* Напомним, что равновесные молярные концентрации обозначаются квадратными скобками, прочие (текущие, начальные) – буквой c .

** Произведение реакции P – произведение концентраций участников равновесия (для газов парциальных давлений) в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам y_i , положительным для продуктов (от y_1

до y_k) и отрицательным для реагентов (от y_m до y_n): $P = \frac{c_1^{y_1} \cdot c_2^{y_2} \cdot \dots \cdot c_k^{y_k}}{c_m^{y_m} \cdot c_{m+1}^{y_{m+1}} \cdot \dots \cdot c_n^{y_n}}.$

Величина P – безразмерная, как и константа равновесия, так как в формуле все концентрации безразмерные, $(c_i / c^\circ)^{y_i}$, где $c^\circ = 1$ моль/л.

В случае диссоциации на пять ионов, например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимость равна концентрации формульных единиц, в моль/л объёма раствора, и не равна концентрации ни катиона, ни аниона:

$$\begin{aligned}\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 &= 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}; \\ K_L &= [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2; \\ L &= L(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{PO}_4^{3-}]; \\ K_L &= (3L)^3 \cdot (2L)^2 = 108L^5; \\ L &= \sqrt[5]{K_L / 108}.\end{aligned}$$

В общем, рекомендуем для каждого конкретного труднорастворимого электролита следующий алгоритм:

1. Записать уравнение равновесия между твёрдым электролитом и его насыщенным раствором.

2. Записать выражение для произведения растворимости, K_L , для этого конкретного равновесия.

3. Найти концентрации катиона и аниона (или растворимости L , не принципиально) через K_L .

В общем случае константа равновесия твёрдого труднорастворимого электролита M_xA_y с его раствором называется *произведением растворимости* K_L :

$$\begin{aligned}(\text{M}_x\text{A}_y)_{\text{мс.}} &= x\text{M}^{y+} + y\text{A}^{x-}, \\ K_L &= [\text{M}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y = (xL)^x (yL)^y; \\ L &= \sqrt[x+y]{K_L / x^x y^y}.\end{aligned}$$

Величина произведения растворимости без количества ионов в формульной единице не даёт полного представления о растворимости соединения. Например, соединения MX и MY_2 имеют одинаковые произведения растворимости $4 \cdot 10^{-24}$. Однако растворимость первого $2 \cdot 10^{-12}$ моль/л, а второго на 4 порядка выше, $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. И наоборот, если растворимость MA и MZ_3 одинаковы, например, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то $K_L(\text{MA}) = 1 \cdot 10^{-10}$, а $K_L(\text{MZ}_3) = 2,7 \cdot 10^{-19}$.

Как и любая константа равновесия, произведение растворимости экспоненциально зависит от $\Delta_r G^\circ / T$:

$$K_L = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT),$$

и имеет постоянное значение только при определённой температуре. По умолчанию это 298 К, температура ст. у. В зависимости от

знака $\Delta_r H^\circ$ *, для разных веществ константа K_L как увеличивается, так и уменьшается с увеличением температуры. В большинстве случаев произведение растворимости (следовательно, и растворимость) растут с увеличением температуры, но известны и обратные примеры, например, Ca(OH)_2 и Li_2CO_3 .

Произведение растворимости, как и любая константа равновесия, может быть рассчитана из термодинамических данных. Для этого необходимы стандартные энтальпии образования и энтропии самого труднорастворимого соединения и образующих его ионов в растворённом виде. Большинство справочных данных по величинам произведений растворимости представляют собой именно рассчитанные подобным образом, а не экспериментально определённые величины. Поэтому не стоит удивляться расхождениям в значениях K_L на один – два порядка, встречающимся в разных источниках: даже небольшие погрешности в $\Delta_r G^\circ$ в показателе экспоненты дадут значительные отклонения в величине K_L .

Другая причина расхождений – отличия в экспериментально определяемых данных по растворимости – рассмотрена в разделе 3.3.3.6.

Заслуживают отдельного комментария очень низкие величины произведений растворимости некоторых веществ. Например, для HgS $K_L = 10^{-52}$. Растворимость и концентрация $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] = 10^{-26}$ моль/л. Получается, что в 1 л насыщенного раствора HgS находится $(10^{-26} \text{ моль}) \times (6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 0,006$ иона Hg^{2+} и 0,006 иона S^{2-} ? Нет ли здесь противоречия?

Противоречия нет, вспомним, что есть два подхода, два «языка» описания химических процессов. В терминах термодинамики есть только системы, состояния и процессы, без рассмотрения какого-либо внутреннего строения термодинамических систем. Значения термодинамических параметров и функций непрерывны, хотя реальные системы состоят из дискретных атомов и молекул. Величина константы равновесия 10^{-52} (да хоть бы и 10^{-152}) характеризует соответствующую низкую равновесную концентрацию, изменяющуюся непрерывно, как и константа равновесия – никаких запретов на вели-

* Температурная область существования водных растворов при атмосферном давлении довольно узкая, ~100 градусов, поэтому обычно зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ от температуры можно пренебречь.

чину константы равновесия в термодинамике нет; если стехиометрические коэффициенты в уравнении соответствующего процесса конечны, то допустимые значения $0 < K < \infty$. В терминах атомно-молекулярного подхода величину концентрации 0,006 л/л следует понимать статистически: в среднем в 1 л раствора содержится 0,006 пар ионов, а в 1 000 л 6 пар ионов, и т. п.

3.2.2. Классификация электролитов по растворимости

Для труднорастворимых соединений насыщенные растворы весьма разбавленные, их концентрации не превышают 0,01 моль/л (например, для таких широко известных «нерастворимых» веществ, как AgCl и BaSO_4 концентрация насыщенных растворов $\sim 10^{-5}$ моль/л). Такие растворы с высокой степенью точности идеальные, и нет необходимости использовать активности* вместо концентраций.

Для хорошо растворимых электролитов, например, NaCl , константу равновесия (в случае идеальности насыщенного раствора) можно было бы также выразить через концентрации, но вследствие большой концентрации насыщенный раствор NaCl существенно неидеален, и для него $K_L \neq [\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$; $K_L = a(\text{Na}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)$, где $a(\text{Na}^+)$ и $a(\text{Cl}^-)$ – активности ионов Na^+ и Cl^- соответственно. Для хорошо растворимых электролитов константа равновесия их твёрдой фазы с раствором не равна произведению концентраций, и не называется так. Данные по растворимости для хорошо растворимых веществ обычно приводятся в виде растворимостей (выраженных не обязательно в моль/л; о разных способах выражения концентрации в разделе 1.2). Данные по растворимости труднорастворимых электролитов принято приводить именно в виде произведений растворимости. Их величины варьируются от 10^{-3} для AgCH_3COO до 10^{-52} для HgS и менее.

Существует третья, пограничная группа электролитов с растворимостью в воде 0,01–0,1 моль/л, в неё входит, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в «школьных» таблицах растворимости их обычно помечают как «м» – малорастворимые). Данные по их растворимости могут фи-

* Активность – величина, пропорциональная концентрации: $a_i = \gamma_i c_i$, где γ_i – коэффициент активности i -го растворённого вещества. В общем случае γ_i зависит от концентрации растворённых веществ и температуры. Для идеальных растворов $\gamma_i = 1$.

гурировать в различных справочных изданиях и базах данных как в том, так и в другом варианте.

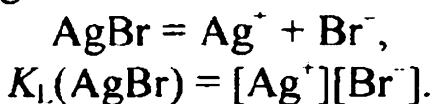
3.3. Расчёты на основе произведения растворимости

3.3.1. Расчёты растворимости из произведения растворимости K_L и K_L из растворимости

Для равновесий с участием труднорастворимых электролитов, как и для любых других, можно разделить задачи на прямые и обратные. Прямые – когда известна константа равновесия (в данном случае – произведение растворимости K_L) и требуется определить равновесные концентрации компонентов (в данном случае – растворимость L и концентрации ионов в растворе). Обратные – когда известна растворимость (или концентрации ионов) и нужно определить произведение растворимости. Разумеется, задачи могут быть комбинированными, но любую из них можно разбить на комбинацию прямых и обратных. Рассмотрим решение таких задач на конкретных примерах.

Пример 1. Найти растворимость бромида серебра и концентрации ионов в насыщенном растворе из справочных данных.

Решение: Простейшая прямая задача. Из справочных данных произведение растворимости $K_L(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$. Запишем процесс равновесия твёрдого AgBr с его насыщенным раствором:



$$L = L(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{K_L} = \sqrt{5 \cdot 10^{-13}} = 7,07 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

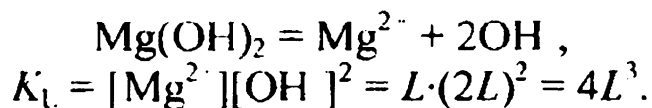
Не забыли, откуда размерность растворимости «волшебным» образом составляет именно моль/л?

Разумеется, это следствие выбора **стандартного состояния** для растворённых веществ: *состояние в виде идеального раствора при концентрации 1 моль/л.*

Ответ: $L = [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$

Пример 2. Найти растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и pH его насыщенного раствора, если $K_L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-12}$.

Решение: Прямая задача. Запишем процесс равновесия твёрдого $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с его насыщенным раствором:



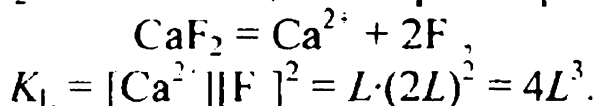
$$L = [\text{Mg}^{2+}] = \sqrt[3]{K_L / 4} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } p\text{OH} = 3,7; \text{ } pH = 10,3.$$

Ответ: $L = [\text{Mg}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } pH = 10,3.$

Пример 3. Растворимость CaF_2 составляет 0,017 г/л. Найти его произведение растворимости.

Решение: Простейшая обратная задача. Запишем процесс равновесия твёрдого CaF_2 с его насыщенным раствором:



Не забудем перевести г/л в моль/л – равновесные концентрации в выражениях для констант равновесия всегда выражаются в моль/л:

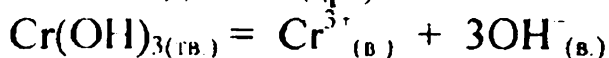
$$L = (0,017 \text{ г/л}) / (78 \text{ г/моль}) = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, } K_L = 4,1 \cdot 10^{-11}.$$

Ответ: $K_L = 4,1 \cdot 10^{-11}.$

Пример 4. Вычислить растворимость гидроксида Cr(OH)_3 при ст. у. из термодинамических данных.

Решение: Классическая прямая задача о нахождении равновесного состава из термодинамических данных ($\Delta_f G_{298}^\circ$), применительно к равновесию *раствор = осадок*. Из стандартных энергий Гиббса образования компонентов (если они отсутствуют, то из $\Delta_f H_{298}^\circ$ и S_{298}°) найдём стандартную энергию Гиббса процесса и из неё константу равновесия $K_L = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$, где $T = 298 \text{ К}$ из условия задачи.

$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum \nu_i (\Delta_f G_{298}^\circ)_i$, где $\Delta_f G_{298}^\circ$ – стандартные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов. Используем их значения из справочника Р. А. Лидина и др., см. список основной литературы.



$$\Delta_r G_{298}^\circ = -(-847) + (-223) + 3(-157) = 153 \text{ кДж/моль.}$$

$$K_L = \exp(-153\,000 / 8,31 \cdot 298) = 1,5 \cdot 10^{-27}; L = \sqrt[4]{K_L / 27} = 1,97 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$

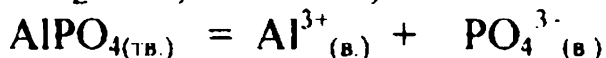
Интересно, что в том же справочнике, из которого взяты данные по энергиям Гиббса образования ионов и Cr(OH)_3 , приводят-ся две на три порядка меньшие величины K_L : $7,4 \cdot 10^{-31}$ и $1,1 \cdot 10^{-30}$.

Последнее значение относится как раз к аморфному $\text{Cr}(\text{OH})_3$, величина $\Delta_f G_{298}^\circ$ которого и использовалась для нашего расчёта.

Пример 5. Вычислить стандартную энергию Гиббса образования соли AlPO_4 , если $K_L = 1,7 \cdot 10^{-19}$ и известны стандартные энергии Гиббса образования ионов $\text{Al}^{3+}_{(в)}$ и $\text{PO}_4^{3-}_{(в)}$, равные -490 и $-1\,019$ кДж/моль соответственно.

Решение: Обратная задача – найти термодинамические данные из константы равновесия.

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -RT \ln K_L = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln 1,7 \cdot 10^{-19} = -107\,000 \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta_r G_{298}^\circ = -(\Delta_f G_{298}^\circ) + (-490) + (-1\,019) = -107 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ = -1\,402 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $-1\,402$ кДж/моль.

3.3.2. Критерии осаждения / растворения

Для многих практических задач, например, при разделении трудно растворимых веществ осаждением (дробное осаждение) или при растворении смеси веществ, важно уметь определять концентрации в растворе, при которых начинается образование твёрдой фазы или, наоборот, растворение определённого осадка. Такие параметры называют условиями (или критериями) осаждения (или растворения).

Общий подход к решению подобных задач ничем не отличается от задач на определение направления протекания процесса: если $K > \Pi$ – разрешён прямой процесс, $K < \Pi$ – обратный, $K = \Pi$ – состояние равновесия. Особенность процессов осаждения / растворения только в их гетерогенности: всегда требуется проверка на достаточность количества компонентов для образования твёрдой фазы (см. *раздел 3.3.3.1*).

В случае присутствия в растворе только одного трудно растворимого электролита, способного образовать осадок, условия осаждения / растворения определяются непосредственно его произведением растворимости.

Например, для SrSO_4 ($K_L = 2 \cdot 10^{-7}$) условие осаждения:

$$K_L < \Pi = c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}),$$

где текущие концентрации ионов специально обозначены не квадратными скобками, а как $c(\text{Sr}^{2+})$ и $c(\text{SO}_4^{2-})$, чтобы не путать их с равновесными концентрациями.

Условие растворения:

$$K_L > \Pi = c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}).$$

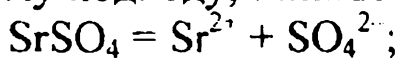
При отсутствии других содержащих ионы стронция или сульфата или реагирующих с этими ионами веществ

$$[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_L} = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

и при $c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) > \sqrt{K_L}$ происходит осаждение, а при $c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) < \sqrt{K_L}$ – растворение осадка.

Рассмотрим случай с присутствием одноимённого иона, конкретно – сульфат-иона из другого хорошо растворимого сульфата, серной кислоты и т. п. Общие условия осаждения и растворения не изменятся, только теперь $c(\text{Sr}^{2+}) \neq c(\text{SO}_4^{2-})$. Например, рассмотрим осаждение SrSO_4 в избытке 0,1 М раствора Na_2SO_4 . Так как $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1$ моль/л, условие осаждения $c(\text{Sr}^{2+}) > K_L/0,1 = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; условие растворения $c(\text{Sr}^{2+}) < 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В избытке 0,1 М сульфата осаждение происходит при концентрации катиона стронция, на два порядка меньшей, чем в воде – влияние одноимённого иона.

Более интересен случай одновременного осаждения двух соединений, например, SrSO_4 ($K_{L1} = 2 \cdot 10^{-7}$) и BaSO_4 ($K_{L2} = 1 \cdot 10^{-10}$). Рассчитаем концентрацию всех частиц в растворе, одновременно содержащем осадки SrSO_4 и BaSO_4 . Согласно изложенному ранее общему подходу, запишем уравнения равновесий:



В растворе имеются ионы Sr^{2+} , Ba^{2+} и SO_4^{2-} ; все их концентрации неизвестны. Два уравнения получаются из выражений констант равновесия (произведений растворимости):

$$K_{L1} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]; \quad (1)$$

$$K_{L2} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]. \quad (2)$$

Осталось составить одно уравнение, и в данном случае удобнее использовать уравнение электронейтральности:

$$2[\text{Sr}^{2+}] + 2[\text{Ba}^{2+}] = 2[\text{SO}_4^{2-}]. \quad (3)$$

Выразим $[\text{Ba}^{2+}]$ и $[\text{Sr}^{2+}]$ через $[\text{SO}_4^{2-}]$ из (1) и (2) и подставим в (3):

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{L1} + K_{L2}} = \sqrt{2001 \cdot 10^{-5}} = 4,473 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = 4,471 \cdot 10^{-4}, [\text{Ba}^{2+}] = 2,24 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Так как произведение растворимости SrSO_4 примерно на три порядка больше, а растворимость на полтора порядка больше, чем для BaSO_4 , равновесная для SrSO_4 концентрация сульфат-иона избыточна для BaSO_4 . Концентрация катиона бария в присутствии осадка SrSO_4 уменьшается почти на два порядка, тогда как концентрация катиона стронция практически не изменяется.

Другой пример: какие процессы происходят при добавлении сульфат-иона (в виде хорошо растворимого Na_2SO_4 , например) к 100 мл раствора, одновременно содержащему по 0,1 моль/л Ba^{2+} и Sr^{2+} – предоставляем рассмотреть читателям самостоятельно. Приведем только ответ: для осаждения BaSO_4 достаточно 10^{-10} моль (всего $1,42 \cdot 10^{-8} \text{ г} = 0,0142 \text{ мкг}$) Na_2SO_4 ; условие осаждения SrSO_4 достигается при $c(\text{SO}_4^{2-}) > 2 \cdot 10^{-7} / 0,1 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$

Таким образом, при равновесии возможно разделить труднорастворимые соли. Разумеется, возможность разделения не означает полного разделения; желающие сами могут проделать не очень сложные выкладки, чтобы определить, какое количество исходного бария осадится, а какое останется в растворе при достижении условия осаждения SrSO_4 . Однако следует заметить, что на практике часто происходит соосаждение – через образование твёрдых растворов, адсорбцию, захват включений частичек одной фазы другой, т. е. происходят процессы, которые не рассматриваются в идеализированном случае равновесия двух идеальных твёрдых электролитов с их раствором.

3.3.3. Факторы, влияющие на растворимость

На положение равновесия между труднорастворимым электролитом и его раствором можно влиять, изменяя внешние условия: концентрации, температуру, pH среды и т. д.

3.3.3.1. Избыток и недостаток труднорастворимого электролита и растворимость

Гетерогенное равновесие возможно только при наличии избытка твёрдой фазы. Поясним это рассуждение конкретным примером.

Пусть в системе находится 0,1 моль BaSO_4 ($K_1 = 1 \cdot 10^{-10}$) и 1 л воды. Будет ли меняться, и если да, то как, концентрация ионов в растворе при добавлении в систему воды?

Не стоит спешить с ответом! Разумеется, константа K_L , как и любая другая константа равновесия, не зависит от концентрации участников равновесия. Соответственно, не зависит от количества добавляемой воды и растворимость BaSO_4 :

$$L(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_L} = 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

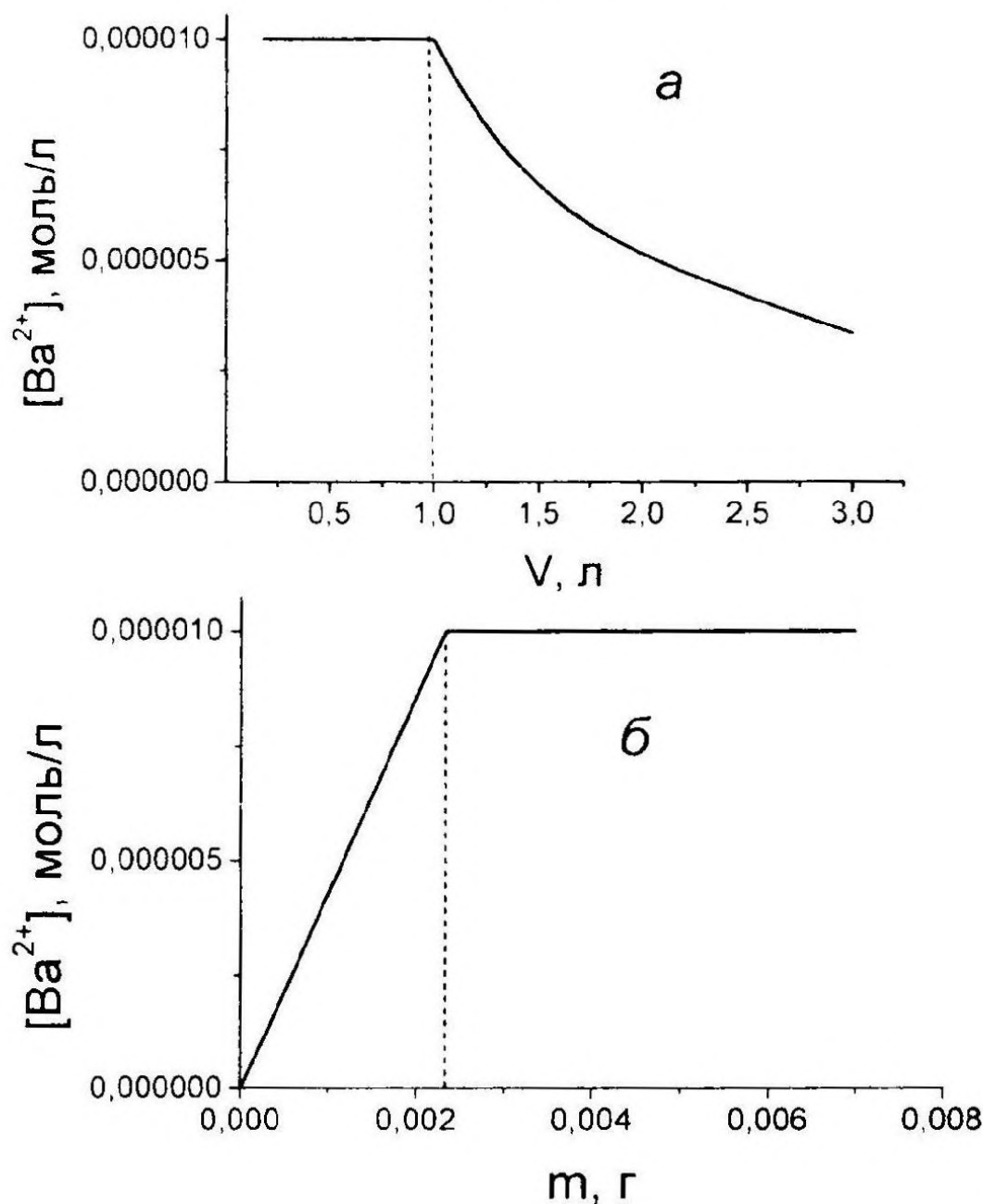


Рис. 3.2. Зависимость концентрации ионов бария от объёма воды (для навески 10^{-5} моль = $2,33 \cdot 10^{-5}$ г BaSO_4 , а, и от массы навески для объёма воды 1 л, б

Такая концентрация была в исходном состоянии системы, с 1 л воды, такая же сохранится и с двумя, десятью, 1 000 л воды... А если взять 1 000 000 л? Для такого количества 10^{-5} М раствора потребует-ся $(10^{-5} \text{ моль/л}) \times 10^6 \text{ л} = 10 \text{ моль } \text{BaSO}_4$ – но по условию задачи в

системе есть только 0,1 моль, в 100 раз меньше. Итак, при $V^* > 10\,000$ л воды в системе весь BaSO_4 будет находиться в растворённом состоянии, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ моль}/V < L$. Например, при $V = 10^6$ л $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-7}$ моль/л $< L$. Величина V^* разделяет два качественно разных состояния системы:

1) При $V^* < 10\,000$ л имеется равновесие $\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = L$.

2) При $V^* > 10\,000$ л равновесие не может быть достигнуто по причине нехватки твёрдого компонента, и его концентрация в растворе равна $n/V = (0,1 \text{ моль})/V(\text{л}) < L$.

Читатели могут самостоятельно разобрать похожий пример: как меняется концентрация в системе, состоящей из переменного количества BaSO_4 , m (г) и 1 л воды при изменении величины m . На рис. 3.2 графически представлены зависимости концентрации ионов от объёма растворителя при фиксированном количестве твёрдого компонента (а) и от количества твёрдого компонента при фиксированном объёме растворителя (б).

Если к системе, содержащей 0,1 моль BaSO_4 и 1 л воды, т. е. в состоянии твёрдый компонент + насыщенный раствор, добавлять сколько угодно твёрдого компонента, его концентрация в растворе не изменится – величина избытка твёрдого компонента не влияет на положение равновесия (количество компонентов в фазах постоянного состава на положение равновесия не влияет).

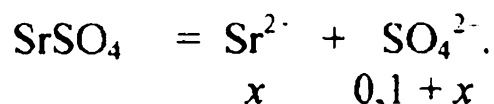
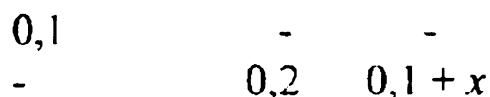
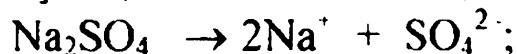
3.3.3.2. Влияние одноимённого иона

На положение равновесия *осадок электролита = его раствор* (как и для любых других равновесий) можно влиять, изменяя концентрации участников равновесия в фазе переменного состава, т. е. в растворе. Поясним это положение на конкретном примере. Рассмотрим систему, содержащую 0,1 моль BaSO_4 и 1 л воды, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = L = 10^{-5}$ моль/л. Если добавить в раствор сульфат-ионы (в виде растворимой соли, например, Na_2SO_4), то по принципу Ле Шателье положение равновесия $\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ должно сместиться влево, в сторону исходного реагента. Концентрация $[\text{Ba}^{2+}]$ уменьшится – иначе говоря, увеличится полнота его осаждения. Этот эффект называется **высаливанием** и применяется как в лабораторной практике, так и в технологии, например, для более полного осаждения из растворов радиоактивных веществ (утили-

зировать твёрдые радиоактивные отходы проще, чем разбавленные растворы).

Пример 1. Найти концентрацию $[\text{Sr}^{2+}]$ в 0,1 М растворе Na_2SO_4 (эту величину можно назвать растворимостью SrSO_4 в 0,1 М растворе Na_2SO_4), если для SrSO_4 $K_L = 2 \cdot 10^{-7}$.

Решение: Прямая задача. Растворимость в воде SrSO_4 $[\text{Sr}^{2+}] = 4,47 \cdot 10^{-4}$ моль/л = 0,082 г/л. Имеем два процесса:



$$K_L = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = x(0,1 + x).$$

Даже без добавки сульфата в раствор концентрация катионов стронция была $\sim 10^{-4} \ll 0,1$ моль/л, а в присутствии сульфата должна быть ещё меньше, так что совершенно допустимо пренебречь x по сравнению с 0,1:

$$K_L = 2 \cdot 10^{-7} \approx x \cdot 0,1 \quad \text{и} \quad x = [\text{Sr}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Растворимость SrSO_4 в 0,1 М сульфате натрия на два порядка меньше, чем в воде. Когда речь идёт об извлечении из растворов радиоактивного изотопа стронция, это весьма существенно.

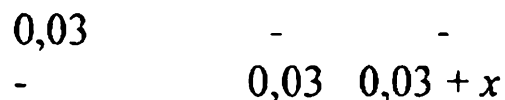
Разумеется, эффект влияния одноимённого иона на растворимость распространяется и на катион: растворимость SrSO_4 в растворах растворимых солей стронция, например, в SrCl_2 , понижается аналогичным образом.

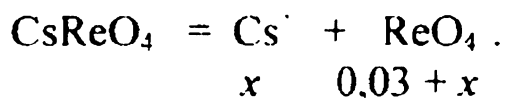
Пример 2. Найти растворимость CsReO_4 ($K_L = 4 \cdot 10^{-4}$) в воде и в 0,03 М растворе NaReO_4 .

Решение: Прямая задача. Растворимость в воде

$$L = \sqrt{K_L} = \sqrt{4 \cdot 10^{-4}} = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Для определения растворимости в NaReO_4 нужно рассматривать оба процесса:





$$K_L = [\text{Cs}^+][\text{ReO}_4^-] = x(0,03 + x) = 4 \cdot 10^{-4}.$$

В отличие от рассмотренного в разделе выше примера с растворимостью SrSO_4 в растворе Na_2SO_4 , где концентрация общего иона – сульфата – на много порядков превышала растворимость SrSO_4 в воде, здесь растворимость NaReO_4 в воде и концентрация общего иона – ReO_4^- – одного порядка, $\sim 10^{-2}$. Пренебрегать x относительно 0,03 нельзя, нужно решать квадратное уравнение. Получаем $x = [\text{Cs}^+] = 0,01$ моль/л, $[\text{ReO}_4^-] = 0,04$ моль/л. В отличие от SrSO_4 , для которого эффект высаливания составляет несколько порядков, для более растворимого CsReO_4 уменьшение растворимости в присутствии общего иона составило только несколько раз.

Ответ: В воде растворимость $L = [\text{Cs}^+] = [\text{ReO}_4^-] = 0,02$ моль/л, в 0,01 М растворе NaReO_4 $L = [\text{Cs}^+] = 0,01$ моль/л.

3.3.3.3. Влияние pH

Кислотность среды влияет на осаждение / растворение гидроксидов металлов и многих труднорастворимых солей. В случае гидроксидов влияние очевидно и непосредственно, так как ион OH^- – участник равновесия $\text{M}(\text{OH})_n = \text{M}^{n+} + n(\text{OH})^-$. Для солей такое влияние существует в случае гидролиза катиона и / или аниона, так как ионы H^+ и OH^- в таком случае являются участниками совместных сложных равновесий с равновесием осаждения / растворения.

Рассмотрим осаждение гидроксидов. Здесь влияние pH, т. е. концентрации гидроксид-иона, ничем не отличается от рассмотренной роли одноимённого иона на примере сульфата. В разделе 3.3.1 в примере 2 показано, что для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_L = 4 \cdot 10^{-12}$) $L = [\text{Mg}^{2+}] = \sqrt[3]{K_L / 4} = 1 \cdot 10^{-4}$, $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, и для насыщенного раствора $p\text{OH} = 3,7$, $p\text{H} = 10,3$. Следовательно, критерии осаждения и растворения через pH можно сформулировать как осаждение при $p\text{H} > 10,3$ и растворение при $p\text{H} < 10,3$.

При осаждении гидроксида при разных начальных концентрациях $c_0(\text{Mg}^{2+})$ величина pH осаждения меняется. Например, пусть $c_0(\text{Mg}^{2+}) = 0,01$ моль/л. Тогда условие осаждения

$$\begin{aligned} K_L = 4 \cdot 10^{-12} &< \Pi = c_0(\text{Mg}^{2+}) \cdot c_0(\text{OH}^-)^2 \text{ и} \\ c_0(\text{OH}^-) &> \sqrt{4 \cdot 10^{-12} / 0,01} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л или} \end{aligned}$$

$$pOH > 4,7; pH < 9,3.$$

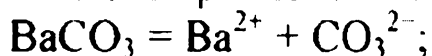
Для менее растворимого $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($K_L = 5 \cdot 10^{-19}$) начало осаждения из 0,01 М раствора соли меди(2+) сдвинуто в менее щелочную среду, $c_0(\text{OH}^-) > \sqrt{5 \cdot 10^{-19} / 0,01} = 7 \cdot 10^{-10}$ или

$$pOH > 9,2; pH < 5,8.$$

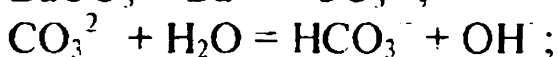
Основание осаждается в кислой среде – и это ничему не противоречит. Собственно, для поддержания концентрации соли меди в 0,01 моль/л достаточно $pH = 5,8$, т.е. концентрации сильной кислоты примерно $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л или почти любой разбавленной слабой кислоты.

Влияние pH на растворение солей рассмотрим на конкретном примере карбоната бария, $K_L = 5 \cdot 10^{-9}$, для угольной кислоты (раствора CO_2 в воде) $K_{a1} = 5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$ – отсюда $K_{a\Sigma} = 2,5 \cdot 10^{-17}$. Как зависит условие осаждения BaCO_3 от pH ? Пусть для определённости осаждение производится 0,01 М раствором CO_2 из 0,02 М раствора соли бария.

Имеются равновесия:



$$K_L = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}];$$



$$K_{h1} = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}].$$

Из принципа Ле Шателье следует, что повышение pH (т.е. увеличение $[\text{OH}^-]$) сдвигает равновесие гидролиза влево и этим увеличивает $[\text{CO}_3^{2-}]$ – следовательно, сдвигает тем самым первое равновесие, растворения карбоната, также влево. Увеличение pH способствует осаждению BaCO_3 , уменьшение – растворению.

Сделаем количественную оценку. Осаждение происходит, если $[\text{CO}_3^{2-}] \geq K_L/[\text{Ba}^{2+}]$; одновременно из суммарной константы кислотности $[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a\Sigma}[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{H}^+]^2$. Критерий осаждения

$$K_{a\Sigma}[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{H}^+]^2 \geq K_L/[\text{Ba}^{2+}] \text{ или}$$

$$[\text{H}^+]^2 \leq K_{a\Sigma}[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{Ba}^{2+}]/K_L.$$

В нашем примере $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2 \text{ в.}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Ba}^{2+}] = 0,02$ моль/л, $[\text{H}^+] \leq 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, или $pH \geq 6$.

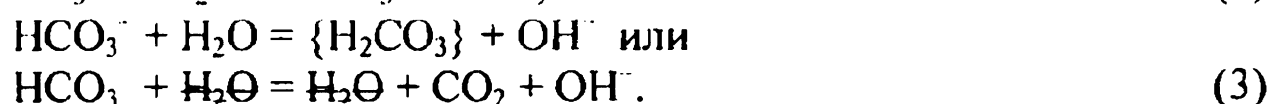
От pH зависит растворимость и условия осаждения солей, в которых анион и / или катион подвергаются гидролизу. В наибольшей степени это относится к сульфидам, карбонатам, фосфатам. При гидролизе аниона внешнее увеличение pH способствует осаждению. При гидролизе катиона увеличение pH способствует растворению. В любом случае гидролиз, смещая равновесие осаждения влево,

увеличивает растворимость. Однако катионы переходных металлов гидролизуются в меньшей степени, чем перечисленные выше анионы, поэтому для них увеличение кислотности среды способствует растворению, увеличение pH – осаждению. Для солей, образованных катионами переходных металлов и негидролизующимися анионами (сульфатом, галогенидами, хроматами) pH почти не влияет на растворимость.

3.3.3.4. Влияние гидролиза

Ионы, подвергающиеся в водных растворах гидролизу, будут гидролизироваться и в том случае, если они попали в раствор из труднорастворимого электролита и находятся в равновесии с его осадком. Более того, концентрация таких ионов обычно очень низкая, а чем ниже концентрация, тем выше степень гидролиза. Это следует иметь в виду при расчёте равновесных концентраций труднорастворимых сульфидов, карбонатов и других солей слабых кислот. Расчёты равновесных концентраций в растворах труднорастворимых электролитов с учётом гидролиза ионов выходят за рамки представленного пособия, но их подробное рассмотрение можно найти в главах VI и VII приведённой в списке литературы монографии Дж. Батлера*. Здесь мы приведём лишь общий подход к рассмотрению таких систем.

Составим систему уравнений для расчёта равновесных концентраций всех частиц в насыщенном растворе CaCO_3 – соли сильного основания и слабой угольной кислоты. Первый шаг при рассмотрении любых равновесий – выделить все независимые равновесия и определить количество известных и неизвестных концентраций (см. общий подход к расчёту концентраций для растворов многоосновных кислот в разделе 2.3.1) – он применим и к рассмотрению равновесий с осадками). Первое уравнение – уравнение равновесия $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})}$ с его насыщенным раствором. Ещё два уравнения – две степени гидролиза карбонат-иона (катион кальция не гидролизуются).



* Дж. Н. Батлер. Ионные равновесия (математическое описание). Л. : Химия, 1973.

Всего в растворе (фаза переменного состава) имеется пять компонентов и соответственно пять неизвестных концентраций: $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_2]$, $[\text{OH}^-]$. Раствор щелочной и концентрацией $[\text{H}^+]$ можно пренебречь (однако если реальный расчёт покажет величину pH , близкую к нейтральному, расчёт придётся повторить с учётом $[\text{H}^+]$ и уравнения автопротолиза воды с привлечением константы K_w , см. раздел 2.3.3). Для трёх независимых равновесий выразим их константы через соответствующие равновесные концентрации и получим три уравнения для составляемой системы:

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]; \quad (1')$$

$$K_{h1} = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}]; \quad (2')$$

$$K_{h2} = [\text{CO}_2][\text{OH}^-]/[\text{HCO}_3^-]. \quad (3')$$

Составление уравнения материального баланса для гетерогенного равновесия имеет особенности по сравнению с рассмотренными в главе 2 гомогенными равновесиями. В рассматриваемом примере отсутствуют начальные концентрации. В раствор перешла некоторая часть исходного твёрдого карбоната. Весь кальций находится в растворе в виде не гидролизующегося Ca^{2+} . А карбонат-ион гидролизуется (см. уравнения (2) и (3)) и находится в растворе в трёх разных формах: CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 . Поскольку источником всех карбонатных форм является исходный твёрдый CaCO_3 , их общее количество (рис. 3.3) равно количеству находящегося в растворе Ca^{2+} . Следовательно, и суммарная концентрация карбонатных форм равна $[\text{Ca}^{2+}]$:

$$[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] = [\text{Ca}^{2+}]. \quad (4')$$

Недостающее пятое уравнение – это условие электронейтральности:

$$2[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]. \quad (5')$$

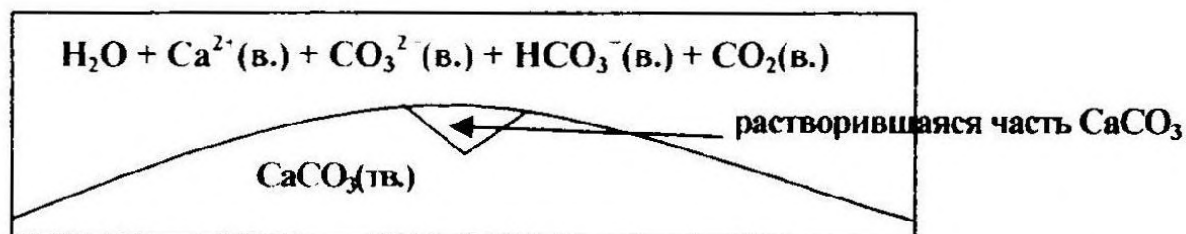


Рис. 3.3. Гидролиз в насыщенном растворе CaCO_3 : криволинейным треугольником условно показана растворившаяся часть осадка

Если известны величины констант (а они известны: K_L – справочная величина, константы гидролиза K_{h1} и K_{h2} легко находятся из справочных величин, констант кислотности K_{a1} и K_{a2} для угольной кислоты), то решая систему из пяти уравнений (1')–(5') с пятью не-

известными, находим эти пять равновесных концентраций всех частиц, присутствующих в насыщенном растворе CaCO_3 с учётом гидролиза карбонат-иона.

Аналогично решаются задачи о расчёте равновесных концентраций труднорастворимых электролитов с учётом гидролиза катиона. Отметим, что на практике в случае труднорастворимых гидроксидов металлов для многих из них задача усложняется наличием процессов комплексообразования (гидроксокомплексы $[\text{M}(\text{OH})_m]^n$, например, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и т. п.). Количество компонентов и уравнений при этом увеличивается, но общий подход к решению задач по расчёту равновесных концентраций в растворах остаётся без изменений.

3.3.3.5. Влияние температуры

Для большинства и хорошо растворимых, и труднорастворимых электролитов растворимость увеличивается с ростом температуры, так как энтальпии их растворения положительны. Но есть и обратные примеры – Li_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Заметно варьируется и количественная зависимость. Так, для хорошо растворимых сульфатов при увеличении T с 20 до 80 °C растворимость увеличивается для FeSO_4 в 1,6, K_2SO_4 в 1,9, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 12,5 раз, а для Li_2SO_4 в 0,9, т. е. уменьшается. Для некоторых веществ зависимость растворимости от T имеет немонотонный характер. Так, для CaSO_4 растворимость в воде имеет максимальные значения (2,05–2,11 г/л) в пределах температур 20–50 °C, при температурах выше и ниже указанных его растворимость резко снижается.

Температурная зависимость растворимости используется для очистки хорошо растворимых веществ перекристаллизацией. Загрязнённое вещество растворяют при повышенной температуре так, чтобы получить раствор, близкий к насыщенному, затем охлаждают. При кристаллизации (особенно медленной) растут кристаллы, не содержащие нерастворимые примеси – они находятся в виде гетерогенных частиц. Очистка от растворимых примесей перекристаллизацией достигается не всегда. Растворимые примеси могут входить в кристаллическую решётку перекристаллизуемого вещества, если они взаимно растворимы; могут захватываться в качестве включений или примесных дефектов, особенно при быстрой кристаллизации. Всё же обычно удаётся снизить и количество раство-

римых примесей при кристаллизации, особенно если зависимость растворимости основного вещества от T более «крутая», чем у примесей.

Обратная зависимость растворимости от T (например, для CaCO_3) способствует образованию накипи на теплообменных поверхностях, что является серьёзной проблемой при эксплуатации котлов, бойлеров, трубопроводов.

В обычных, не специализированных справочниках приводятся величины произведений растворимости при T , близких к 298 К. Чтобы вычислить значения K_L при других T , нужно знать стандартную энтальпию равновесия растворения / осаждения (теплоту растворения) или величины растворимости (или K_L) хотя бы при двух температурах, см. пример ниже.

Пример. Растворимость соли MX при 27 °С равна $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а при 47 °С $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Найти стандартную энтальпию растворения и растворимость при 57 °С.

Решение: Это стандартная задача о зависимости константы равновесия от температуры. Из известных значений константы при двух температурах находится $\Delta_r H^\circ$ и величина K при третьей температуре*. MX диссоциирует на два иона, $K_{L\ 300} = (L_{290})^2 = 4 \cdot 10^{-10}$, $K_{L\ 320} = 36 \cdot 10^{-10}$.

$$K_L = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \exp(-\Delta_r H^\circ / RT) \times \exp(\Delta_r S^\circ / R),$$

$$\ln K_{L\ 300} = -\Delta_r H^\circ / R \times 300 + \Delta_r S^\circ / R;$$

$$\ln K_{L\ 320} = -\Delta_r H^\circ / R \times 320 + \Delta_r S^\circ / R.$$

В узком температурном интервале 30 градусов можно считать, что величины $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры. Тогда, вычитая из второго уравнения первое, исключим $\Delta_r S^\circ$ и получим

$$\Delta_r H^\circ = [RT_1 T_2 \ln(K_2 / K_1)] / (T_2 - T_1) = (8,31 \cdot 300 \cdot 320 \cdot \ln 9) / 20 = 87\ 600 \text{ Дж/моль}.$$

Подставив найденное значение $\Delta_r H^\circ$, вычислим $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r S^\circ = R \ln K_{L\ 300} + \Delta_r H^\circ / 300 = 112 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

$$K_{L\ 330} = \exp(-87\ 600 / 8,31 \cdot 330) \times \exp(112 / 8,31) = 9,55 \cdot 10^{-9};$$

$$L_{330} = \sqrt{K_{L\ 330}} = 9,77 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Ответ: 88 кДж/моль; $9,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

* Можно использовать уравнение изобары химического процесса.

3.3.3.6. Кинетические факторы

Растворение и осаждение – гетерогенные процессы, для которых равновесие обычно устанавливается медленно, поэтому влияние кинетических факторов на них существенно. Скорость растворения зависит от таких свойств кристаллов, как их размер (соотношение поверхность – объём), огранка, дефектность, и от внешних факторов, определяющих параметры массо- и теплопереноса. В процессах осаждения (кристаллизации), кроме процессов переноса, важную роль играет зародышеобразование – появление первичных кристалликов докритического размера*. Процесс зарождения крайне чувствителен ко многим параметрам, прежде всего к наличию даже очень малого количества примесей. В зависимости от этого возможны два предельных случая – рост единичного монокристалла или массовая кристаллизация из раствора, т. е. быстрое, практически мгновенное выпадение в осадок очень мелких кристаллов.

Конечно, растворимость и произведение растворимости – равновесные величины, которые не зависят от кинетики любых процессов. Но проблема состоит в том, что для многих труднорастворимых электролитов (гидроксидов, сульфидов и других) состояния равновесия трудно достигнуть. Часто экспериментально определяемая растворимость свежесосаждённых осадков значительно – на многие порядки – выше, чем *состаренных* – выдержанных длительное время. *Старение осадков* – процесс изменения их свойств, происходящих с течением времени в контакте с маточным раствором. Внешние проявления – уменьшается объём осадка, он легче фильтруется (для разделения становится достаточным использование фильтров со всё более крупными порами), может даже изменяться цвет осадка. Эти изменения – укрупнение кристаллов, уменьшение их общей поверхности, перераспределение примесей и другие – происходят вследствие перекристаллизации и часто также изменения строения кристаллической фазы. Свежесосаждённые осадки нередко бывают некристаллическими, аморфными (либо вследствие

* По классической теории зародышеобразования, рост зародыша новой фазы докритического размера r требует увеличения энергии Гиббса системы на образование новой поверхности, $\sim r^2$. После достижения критического размера рост происходит с уменьшением энергии системы, так как вклад от объёма $\sim -r^3$ становится преобладающим над вкладом от поверхности.

отсутствия ближнего порядка в расположении частиц, либо вследствие очень малого размера кристаллов). При старении может происходить не только укрупнение частиц и уменьшение дефектности и содержания примесей, но и изменение строения осаждённой фазы – кристаллизация, полиморфные превращения и т. п. Вследствие всего этого в справочных данных по произведениям растворимости таких веществ часто имеются большие, на многие порядки, расхождения. Более того, свежееосаждённые и состаренные осадки одного и того же соединения могут отличаться не только по растворимости, но и по реакционной способности.

3.4. Обменные реакции с участием комплексных соединений

3.4.1. Комплексные соединения и их электролитическая диссоциация

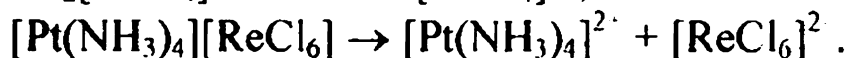
Комплексные (координационные) соединения содержат комплексные частицы, в которых комплексообразователь (центральный атом) имеет с лигандами все или некоторые связи, образованные по донорно-акцепторному механизму. Названия происходят от лат. *complexus* – сочетание, обхват или *co* – «вместе» и *ordinatio* – «упорядочение». Название отражает, что такие соединения более сложные, чем «простые», не комплексные, так как включают атомы или ионы, образующие большее количество ковалентных связей, чем позволяет их типичная ковалентность, определяемая как количество связей по обменному механизму.

Теория комплексных соединений (координационная теория) была предложена в 1893 г. А. Вернером. Примеры комплексных частиц: PCl_6^- (фосфор образует шесть связей, тогда как его типичная ковалентность пять), NH_4^+ (азот образует четыре связи, тогда как его типичная ковалентность три). Но наиболее распространены комплексные соединения металлов, особенно переходных: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и т. п. **Квадратные скобки в формуле обозначают внутреннюю (или координационную) сферу, включающую центральный атом (комплексообразователь) и связанные с ним лиганды. Остальная часть комплекса, не входящая во внутреннюю сферу, называется внешней сферой.** Все или часть связей – донорно-акцепторные, в комплексах их называют также координационными. В первом примере центральный атом (ЦА) – ион Co^{3+} , лиганды – молекулы ам-

миака, внутренняя сфера – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, внешняя сфера – три иона Cl^- ; во втором центральный атом – ион Pd^{2+} , лиганды – четыре иона Cl^- , внутренняя сфера – $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, внешняя сфера – ионы Na^+ .

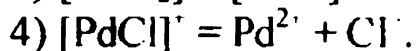
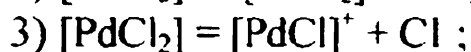
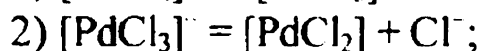
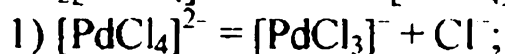
Как видно из приведённых примеров, ЦА может быть катионом (Co^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} и т. п.) или нейтральным атомом (Fe и др.), главное – он должен обладать акцепторными свойствами к неподелённым электронным парам (т. е. иметь вакантные атомные орбитали на валентном уровне). Лиганды обычно нейтральные (NH_3 , CO , H_2O) или отрицательно заряженные (Cl^- , OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и т. п.), обладают донорными неподелёнными электронными парами, способными образовывать донорно-акцепторные связи. В итоге внутренняя сфера может быть нейтральной ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$) или заряженной положительно ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) или отрицательно ($[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$). Лиганды могут образовывать одну координационную связь с ЦА (монодентатные NH_3 , H_2O , Cl^- , OH^- , CH_3COO^- и т. п.), две (бидентатные $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), три и более.

Связи между ЦА и лигандами прочные, так как это ковалентные химические связи, которые по энергии не уступают связям, образованным по «традиционному» обменному механизму. Это наглядно видно из примера катиона аммония NH_4^+ , связи N–H в котором имеют примерно такие же энергии гомолитического разрыва, как и в молекуле NH_3 . Хотя такие частицы, как ионы аммония NH_4^+ и гидроксония H_3O^+ – комплексные частицы, но исторически сложилось, что в формулах соединений их не заключают в квадратные скобки. Связи между внутренней сферой и частицами внешней сферы ионные и тоже прочные. Как и любые ионные соединения, такие комплексы – электролиты (комплексы, состоящие только из внутренней сферы, как $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$ в приведённых выше примерах – неэлектролиты). Соответственно комплексные электролиты могут быть хорошо растворимыми и труднорастворимыми. Хорошо растворимые полностью диссоциируют в водных растворах на внутреннюю сферу и ионы внешней сферы:

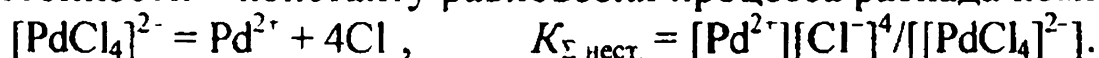


3.4.2. Константы устойчивости и нестойкости

Кроме необратимой электролитической диссоциации заряженных комплексов на ионы, в растворах устанавливается равновесие между центральным атомом и лигандами, например:



Имеется формальная аналогия диссоциации комплексных частиц со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот. **Константы равновесий (1) – (4) называются ступенчатыми константами нестойкости.** Если константы кислотности – мера силы кислот, то константы нестойкости – мера неустойчивости комплексной частицы. Как и для кислот, можно ввести общую (суммарную) константу нестойкости – константу равновесия процесса распада комплекса



Для разных комплексов величины $K_{\Sigma \text{ нест.}}$ варьируются от 100 до 10^{-60} и даже менее. Но обычно принято использовать в качестве меры устойчивости комплексов константы обратных процессов, образования комплексных частиц из ЦА и лигандов. В общем случае центрального атома М и лиганда L процесс ступенчатого образования комплекса ML_n выглядит следующим образом:



...



Константы $K_1, K_2, \dots, K_n$ называются константами ступенчатого образования (или константами ступенчатой устойчивости).

Имеется и другой способ описания устойчивости комплексов:



...



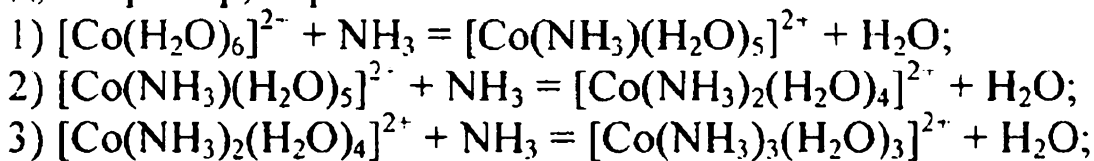
Константу β_i называют полной константой образования (или полной константой устойчивости).

Очевидно, что $\beta_i = K_1 K_2 \dots K_i$, в частности, $\beta_1 = K_1$.

Чем прочнее комплекс, тем больше величина β_n ; $\beta_n = 1/K_{\Sigma \text{ нест.}}$.

Растворённые частицы сольватированы молекулами растворителя. В случае ионов, например, Na^+ или Cl^- это достаточно сильные (~ 100 кДж/моль) ион-дипольные взаимодействия, т. е. промежуточные по энергии между ковалентными и диполь-дипольными. Не являются исключением и комплексные ионы, они тоже сольватированы в растворах. В случае если ЦА – катион (чаще всего – катион переходного металла), то при распаде такого комплекса место лиганда занимает молекула воды, а координационное число (КЧ) сохраняется. Например, для большинства ионов переходных металлов $\text{КЧ} = 6$ (октаэдрическое окружение ЦА лигандами), и для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ частицы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ и т. д. реально представляют собой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ и т. п. * Собственно, водные растворы «простых», т. е. не комплексных солей переходных металлов фактически являются комплексными частицами: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и т. п. Но при записи уравнений образования и распада комплексов молекулы растворителя обычно опускают – хотя голубой цвет солей меди(+2) или зелёный солей никеля(+2) обусловлен именно указанными аквакомплексами.

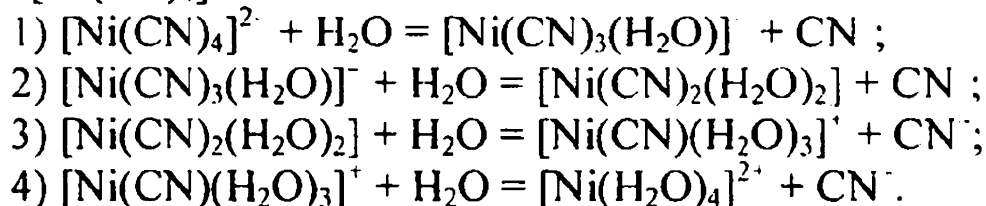
Таким образом, фактически процессы образования комплексов из ЦА и лигандов следует относить не к реакциям присоединения, а реакциям обмена молекул растворителя во внутренней сфере на лиганд, например, образование аммиачного комплекса кобальта(+2):



...



Распад комплексов на ЦА и лиганды тоже реально следует относить не к процессам разложения, а к реакциям обмена, например, для $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:



* Подобное явление происходит и при гидролизе катионов переходных металлов, рассмотренном в разделе 2.2.3.4.

3.4.3. Принципы расчётов равновесий с участием комплексов

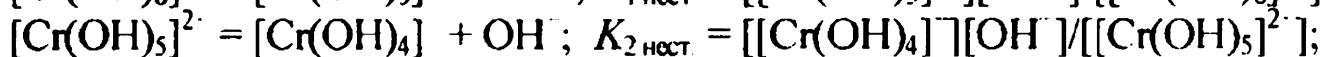
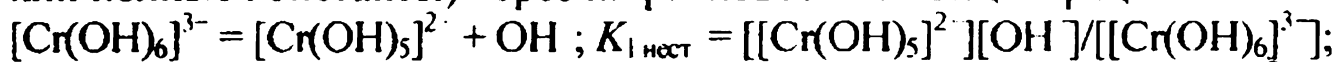
В растворах комплексов $[ML_n]$ при равновесии всегда существует набор всех возможных частиц всех ступеней распада: $[ML_n]$, $[ML_{n-1}]$, ..., $[ML_2]$, $[ML]$, M , L . Чем больше константы устойчивости, тем ниже концентрации промежуточных частиц, ЦА и лигандов. В устойчивых комплексах степени распада малы, много меньше 1, и равновесная концентрация исходного комплекса $[ML_n]$ практически равна начальной c_0 . Расчёт концентраций можно выполнить, исходя из уже изложенных для многоосновных кислот в разделе 2.3.1 принципов: нужно составить систему уравнений, в которую включают выражения констант всех независимых равновесий через их концентрации, уравнения материального баланса и электронейтральности.

В случае многоосновных кислот константы кислотности последовательно уменьшаются на многие порядки, и оценить равновесные концентрации всех частиц можно без решения системы уравнений, так как концентрация $[H^+]$ определяется первой ступенью кислотной диссоциации. Для констант ступенчатой нестойкости комплексов ситуация иная: они последовательно увеличиваются, хотя и в пределах одного порядка. Например, для $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ константы образования последовательно уменьшаются: $K_1 = 10^{2,65}$, $K_2 = 10^{2,10}$, $K_3 = 10^{1,44}$, $K_4 = 10^{0,93}$, $K_5 = 10^{-0,57}$, $K_6 = 10^{-0,66}$, соответственно, константы нестойкости увеличиваются. Из приведённых величин можно качественно определить, что комплексы с $n > 4$ менее устойчивы, чем $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. При добавлении лиганда L (т. е. при увеличении $c_0(L)$) к раствору комплексообразователя M концентрации промежуточных форм ML_i последовательно возрастают, проходя через максимумы: вначале ML , затем ML_2 , и т. д., до ML_n ; концентрация M , естественно, монотонно уменьшается. Для количественного определения концентраций всех частиц необходимо составить и решить полную систему уравнений.

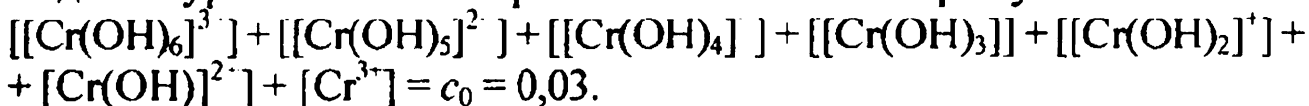
Покажем составление системы уравнений для 0,03 М раствора гексагидрохромата $[Cr(OH)_6]^{3-}$. Всего в растворе имеется восемь разных частиц: $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[Cr(OH)_5]^{2-}$, $[Cr(OH)_4]^{-}$, $[Cr(OH)_3]^{\bullet}$,

* Здесь $[Cr(OH)_3]$ – именно частица (реально $[Cr(OH)_3(H_2O)_3]$), а не фаза гидроксида $[Cr(OH)_3]_{гв.}$.

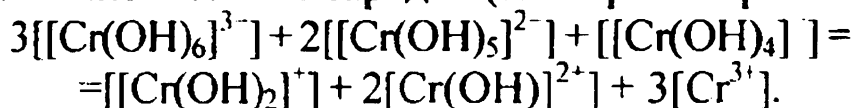
$[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$, Cr^{3+} , OH^- . Шесть уравнений можно составить, выражая константы ступенчатой устойчивости (или нестойкости, или полные константы) через их равновесные концентрации:



Седьмое уравнение – материальный баланс по хрому:



Восьмое уравнение – баланс зарядов (электронейтральность):



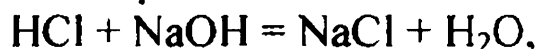
Решение этой системы уравнений позволяет найти все равновесные концентрации. Изложенный подход позволяет вычислить равновесные концентрации всех частиц в растворе комплекса ML_n , если известны все ступенчатые константы (образования или нестойкости) и начальная концентрация комплекса (или начальные концентрации M и L).

3.5. Оценка констант равновесия обменных реакций

3.5.1. Реакции нейтрализации

Здесь мы ограничимся обменными реакциями с участием электролитов в водных растворах, протекающих без изменения степеней окисления.

Например, реакция нейтрализации



или, в сокращённой ионной форме,



– реакция, обратная самодиссоциации воды. Соответственно, и её константа равновесия

$$K_{\text{н}} = (1/[\text{H}^+][\text{OH}^-])$$

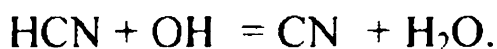
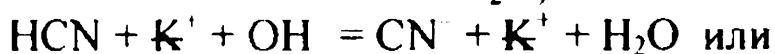
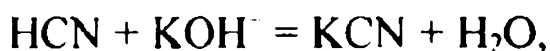
равна $K = 1/K_{\text{w}} = 10^{14}$ при ст. у. и очень велика.

Если заменить соляную кислоту на любую другую сильную кислоту и NaOH на любое другое сильное основание, уравнение нейтрализации в ионной форме не изменится – это будет образование воды из H^+ и OH^- (строго говоря, из H_3O^+ и OH^-). Соответственно,

константа реакции нейтрализации между любой сильной кислотой и любым сильным основанием при стандартных условиях равна 10^{14} .

При записи уравнения реакции в ионной форме сильные электролиты (все соли, сильные кислоты и основания) приводят в виде тех ионов, которые находятся в растворе (исключение – вместо гидроксония обычно записывают протон H^+), а неэлектролиты и слабые электролиты (неважно, твёрдые, жидкие или газообразные) – в молекулярной.

Реакция между слабой кислотой и сильным основанием – это уже другая реакция, например, реакция между слабой синильной кислотой и сильным основанием KOH:



Из последней краткой ионной формы уравнения видно, что это реакция, обратная гидролизу цианид-иона (см. *раздел 2.2.3.3*).

Константа равновесия этой реакции легко выражается через справочные значения константы кислотности HCN и K_w . Запишем выражение константы через равновесные концентрации:

$$K = [CN^-]/[HCN][OH^-].$$

Видно, что $[CN^-]/[HCN]$ – это часть выражения константы кислотности HCN через равновесные концентрации, не хватает только одного сомножителя $[H^+]$ в числителе. Домножим числитель и знаменатель (числитель и знаменатель дроби можно домножать на одно и то же число) на $[H^+]$:

$$K = [CN^-][H^+]/[HCN][OH^-][H^+] = K_{a(HCN)}K_w = 5 \cdot 10^{-10}/10^{-14} = 5 \cdot 10^4.$$

Это тоже довольно большая константа; при обычно используемых концентрациях реагентов нейтрализация будет протекать почти до конца – но всё же её величина почти на 10 порядков меньше, чем константа реакции нейтрализации между сильными кислотами и щелочами.

По сути изложенный подход представляет использование следствий закона Гесса: если процесс является линейной комбинацией других процессов, то его тепловой эффект (и энтальпия, и энергия Гиббса реакции и вообще любые экстенсивные функции состояния) является линейной комбинацией тепловых эффектов (и аналогично для других функций состояния) этих других процессов. Константа равновесия – также функция состояния, связанная со стандартной

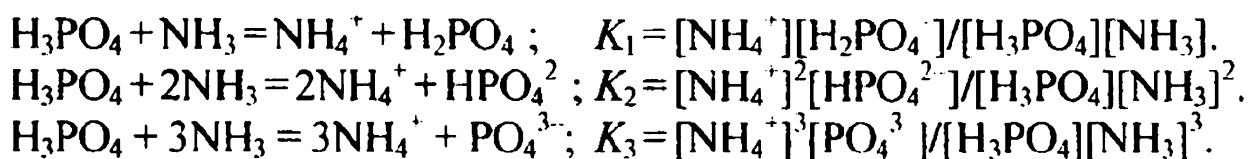
энергией Гиббса реакции уравнением $K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$, где $\Delta_r G^\circ$ находится в показателе экспоненты. Следовательно, если $\Delta_r G^\circ$ является линейной комбинацией (энергии Гиббса складываются – вычитаются, с учётом коэффициентов), то константы равновесия умножаются – делятся друг на друга (конечно, тоже с учётом стехиометрических коэффициентов).

К известным справочным величинам относятся константы кислотности / основности и произведения растворимости (более широко – также константы комплексообразования, стандартные электродные потенциалы – но о них в главе 4). При оценке искомую константу равновесия обменной реакции электролитов в водных растворах следует пытаться выразить через эти известные константы. Удобнее делать это так:

- 1) Записать уравнение процесса в сокращённой ионной форме.
- 2) Выразить константу равновесия через равновесные концентрации компонентов.

3) Попытаться домножить числитель и знаменатель этого выражения на концентрации таких ионов и в такой степени, чтобы это привело к выражению, содержащему комбинации выражений известных констант K_a , K_b , K_1 , K_w . Для кислотно-основных процессов чаще всего такими сомножителями будут либо $[H^+]$, либо $[OH^-]$ в нужных степенях; для реакций с участием трудно-растворимых электролитов прежде всего нужно стремиться получить выражения, содержащие произведения растворимости, т. е. домножать на концентрации определённых участников процесса – катионов и/или анионов – в нужных степенях.

Рассмотрим пример нейтрализации слабой многоосновной кислоты H_3PO_4 ($K_{a1} = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$) слабым основанием NH_3 ($K_b = 2 \cdot 10^{-5}$). Ортофосфорная кислота трёхосновная, возможно образование трёх разных солей, средней $(NH_4)_3PO_4$ и двух кислых: двузамещённой $(NH_4)_2HPO_4$ и однозамещённой $NH_4H_2PO_4$. Оценим константы равновесия всех трёх возможных реакций в этой системе:



Чтобы получить выражение для константы основности аммиака, нужно домножить первое выражение на $[\text{OH}^-]$; при этом, чтобы получить выражение для K_{a1} , нужно домножить его на $[\text{H}^+]$ – домножим числитель и знаменатель константы равновесия первой реакции сразу на $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]$. Оказывается, что

$$K_1 = (K_{a1} \times K_b) / K_w = 1,4 \cdot 10^7.$$

Аналогично, домножив второе выражение на $[\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2$, а третье на $[\text{OH}^-]^3 [\text{H}^+]^3$, получаем

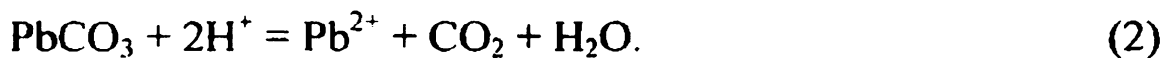
$$K_2 = (K_{a1} \times K_{a2} \times K_b^2) / (K_w)^2 = 1,7 \cdot 10^9,$$

$$K_3 = (K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_b^3) / (K_w)^3 = 1,7 \cdot 10^{16}.$$

В рассмотренном примере наибольшая величина константы получается для образования средней соли*, но если взять более слабое основание, например, с $K_b = 10^{-10}$, ситуация меняется: наибольшее значение, $\sim 10^2$, имеет константа равновесия для образования двузамещённого ортофосфата, и наименьшее, $\sim 10^{-10}$, для образования средней соли.

3.5.2. Процессы осаждения / растворения

Еще один пример – реакция сильной кислоты с карбонатами, приводящая к вытеснению более слабой угольной и в итоге, вследствие неустойчивости угольной кислоты, к выделению углекислого газа. Реакции хорошо и труднорастворимых карбонатов существенно разные, и константы равновесия также различны. Сравним растворение хорошо растворимого Na_2CO_3 (катион не важен, важна только высокая растворимость) и труднорастворимого PbCO_3 ($K_L = 4 \cdot 10^{-14}$):



Первая реакция – обратная реакция для полной, по обеим ступеням, диссоциации угольной кислоты, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$; соответственно константа её равновесия – величина, обратная суммарной константе равновесия диссоциации кислоты:

* Получить практически средний ортофосфат аммония нейтрализацией из водных растворов трудно из-за низкой термической стабильности – он разлагается с выделением аммиака и более устойчивых кислых солей уже при комнатной температуре.

$$K_1 = [\text{CO}_2]/[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2 = 1/K_{a1}K_{a2} = 1/4 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11} = 5 \cdot 10^{16}.$$

Для второй реакции

$$K_2 = [\text{CO}_2][\text{Pb}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 = [\text{CO}_2][\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] = \\ = K_{L(\text{PbCO}_3)}/K_{a1}K_{a2} = 4 \cdot 10^{-14}/4 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^3.$$

Константа второй реакции хоть и достаточно велика, но на 13 порядков меньше первой. Если первая реакция даже при ничтожных концентрациях сильной кислоты будет смещена вправо, то для практического растворения карбоната свинца потребуется хотя и небольшая, но заметная концентрация кислоты.

Растворение труднорастворимых карбонатов может идти и по другому маршруту, без выделения свободной угольной кислоты (т. е. $\text{CO}_{2(\text{в.})}$), а с образованием гидрокарбонатов:

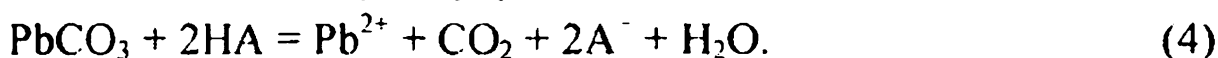


Интересно сравнить константу равновесия этой реакции с K_2 .

$$K_3 = [\text{HCO}_3^-][\text{Pb}^{2+}]/[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-][\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] = \\ = K_{L(\text{PbCO}_3)}/K_{a1} = 4 \cdot 10^{-14}/4 \cdot 10^{-7} = 10^{-7}.$$

Константа растворения с образованием гидрокарбоната на 10 порядков меньше, чем константа реакции (2) – можно полагать, что реально труднорастворимые карбонаты будут растворяться именно по реакции (2), с выделением углекислого газа.

Будут ли растворяться труднорастворимые карбонаты в слабых кислотах? Например, в кислоте HA с $K_a = 10^{-5}$ (такую константу кислотности имеет, например, уксусная кислота).



$$K_4 = [\text{CO}_2][\text{Pb}^{2+}][\text{A}^-]^2/[\text{HA}]^2 = \\ = [\text{CO}_2][\text{Pb}^{2+}][\text{A}^-]^2[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2/[\text{HA}]^2[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] = \\ = K_{L(\text{PbCO}_3)}K_a(\text{HA})/K_{a1}K_{a2} = 4 \cdot 10^{-14}(10^{-5})^2/4 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Константа равновесия весьма мала, и даже в концентрированной уксусной кислоте карбонат свинца растворим в незначительной степени; практически растворить его не получится. Но для более растворимых карбонатов, например, для карбоната магния, MgCO_3 ($K_L = 8 \cdot 10^{-6}$), константа равновесия оказывается $K \sim 1$: карбонат магния оказывается растворим в достаточно концентрированных растворах уксусной кислоты и практически нерастворим в разбавленных. Напомним, что критерии растворения рассмотрены в разделе 3.3.2: следует сравнивать константу равновесия с произведени-

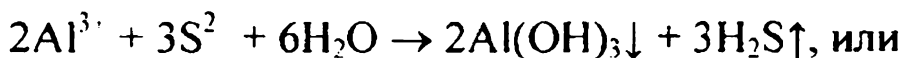
ем реакции, в которое входят текущие (или исходные) концентрации участников реакции.

Важный для понимания теории обменных реакций и для практики вопрос – полный и необратимый гидролиз солей, у которых и катион от слабого (или трудно растворимого) основания, и анион от слабой кислоты. Такие соли могут полностью гидролизоваться в водных растворах, особенно если реакция гидролиза сопровождается выделением некоторых продуктов в твёрдую (трудно растворимые гидроксиды двух- и трехвалентных металлов) и / или газовую фазу (H_2S , CO_2 , NH_3 и др.).

К этому случаю относятся хрестоматийные примеры полного гидролиза сульфидов алюминия, хрома, когда гидролиз M^{3+} не ограничивается первой или второй ступенью, как и гидролиз сульфид-иона, а протекает до $\alpha_h \approx 1$:



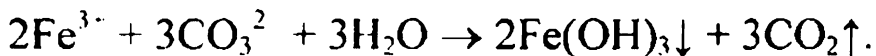
Заметим, что для этого уравнения ионная форма не отличается от молекулярной, так как ни среди реагентов, ни среди продуктов нет сильных электролитов. Попытки получить такие гидролизующиеся сульфиды обменными реакциями из водных растворов заканчиваются осаждением гидроксидов, например:



Оценим константу равновесия этого процесса.

$$K = [\text{H}_2\text{S}]^3 / [\text{Al}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = [\text{H}_2\text{S}]^3 [\text{H}^+]^6 [\text{OH}^-]^6 / [\text{Al}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 [\text{H}^+]^6 [\text{OH}^-]^6 = \\ = K_w^6 / [K_{\text{L}}(\text{Al}(\text{OH})_3)]^2 [K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S})K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})]^3 = (10^{-14})^6 / (6 \cdot 10^{-32})^2 (10^{-7} \cdot 10^{-13})^3 = 10^{39}.$$

Аналогично (т. е. выпадением осадка гидроксида) заканчиваются попытки осаждения карбоната Fe^{3+} :

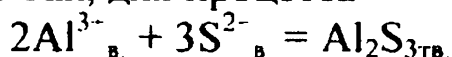


В этом случае о гидролизе можно говорить только гипотетически, так как карбонат железа(III), в отличие от сульфидов алюминия и хрома, синтезированных в результате твердофазных реакций $\text{M} + \text{S}$, пока не получен. Но можно с уверенностью сказать, что если он будет получен, то окажется полностью гидролизующимся в водных растворах по рассмотренным выше причинам (оценить константу приведённой реакции предоставляется читателям в качестве самостоятельного упражнения).

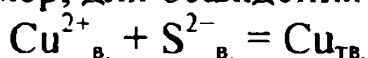
Из-за полного гидролиза нельзя получить в водных растворах такие соли слабых оснований и слабых кислот, как силикаты аммония и многих двух- и трехвалентных металлов.

Почему одни сульфиды металлов, такие, как Ag_2S , Cu_2S , CuS , FeS , CoS , NiS , ZnS , PbS , Bi_2S_3 , La_2S_3 и другие, осаждаются из водных раствором сульфидами, а другие – Al_2S_3 , Cr_2S_3 – гидролизуются полностью и необратимо до гидроксидов?

Во-первых, образование таких сульфидов из растворов невыгодно термодинамически. Так, для процесса

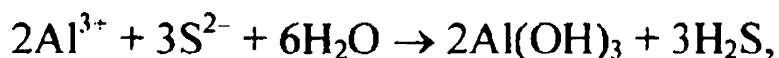


величина стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ = 231 \text{ кДж/моль} > 0$ – положительна и настолько велика, что ни при каких реально достижимых концентрациях ионов не может протекать в прямом направлении. Тогда как, например, для осаждения сульфида меди(+2)



$\Delta_r G^\circ = -204 \text{ кДж/моль} < 0$ и реакция разрешена для стандартных состояний и даже при весьма малых концентрациях ионов.

Во-вторых, для конкурирующей в водных растворах реакции полного гидролиза

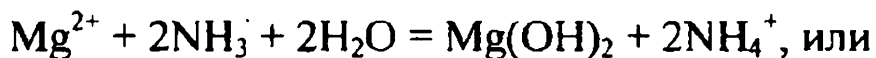


как показано выше, константа весьма велика, $K = 10^{39}$, или в терминах энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -222 \text{ кДж/моль}$ – реакция гидролиза разрешена, в отличие от осаждения. Интересно, что твердофазная реакция образования Al_2S_3 из простых веществ



термодинамически разрешена – собственно, именно так и получают сульфиды алюминия и хрома.

Любопытный промежуточный случай между частичным и полным гидролизом, обратимым и необратимым протеканием обменных реакций представляет осаждение гидроксида магния аммиаком:



$\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ в молекулярной форме.

Константу равновесия оценим по приведённым выше алгоритмам:

$$K = [\text{NH}_4^+]^2 [\text{OH}^-]^2 / [\text{NH}_3]^2 [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_b(\text{NH}_3)^2 / K_L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10^2.$$

Константа равновесия не мала и не велика, она сопоставима с реально достижимыми на практике величинами Π . В этой реакции выпадающий при добавлении аммиака к соли магния осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно снова растворить добавлением незначительного избытка соли аммония (увеличив Π по сравнению с K), опять осадить аммиаком $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и т. д.

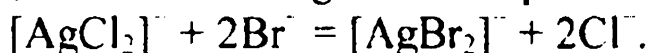
Отметим, что повышение температуры, как правило, способствует полному гидролизу и соответствующим обменным реакциям.

3.5.3. Произвольные обменные реакции

3.5.3.1. Обмен лигандами

Рассмотрим несколько примеров оценок констант равновесия обменных реакций в растворах, включая реакции с участием комплексов. Кроме реакций образования комплексов из ЦА и лигандов, и обратного процесса их распада, комплексы вступают в реакции обмена лигандами, осаждения и т. п.

Оценим константу равновесия реакции обмена лигандами, Cl^- на Br^- , для катиона Ag^+ как центрального атома:



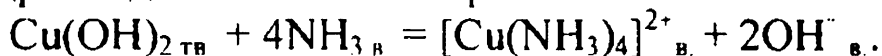
Выразим константу равновесия через равновесные концентрации, и, чтобы получить значения констант образования хлоро- и бромосоединений, домножим числитель и знаменатель на $[\text{Ag}^+]$:

$$K = \frac{[\text{AgBr}_2^-][\text{Cl}^-]^2[\text{Ag}^+]}{[\text{AgCl}_2^-][\text{Br}^-]^2[\text{Ag}^+]} = \beta_{2\text{Br}}\beta_{2\text{Cl}},$$

где $\beta_{2\text{Br}} = 10^{-7}$ и $\beta_{2\text{Cl}} = 10^{-5}$ – полные константы образования бромосоединений и хлоросоединений соответственно. Получили $K = 100$ – при сопоставимых концентрациях лигандов в растворе будет преобладать бромосоединение.

3.5.3.2. Конкуренция между осаждением гидроксида и комплексобразованием

Часто возможны конкурирующие параллельные обменные реакции. Например, при осаждении гидроксида меди(+2) раствором аммиака может образоваться хорошо растворимый аммиачный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Оценим константу реакции растворения гидроксида в аммиаке с образованием комплекса,



Из справочных данных $K_L(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-19}$, $\beta_4 = 10^{13}$. Выразим константу реакции через равновесные концентрации и домножим числитель и знаменатель на $[\text{Cu}^{2+}]$:

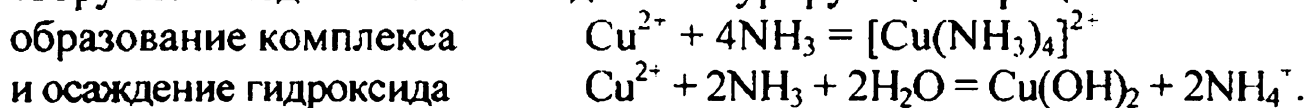
$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{OH}^-]^2}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4} = K_L(\text{Cu}(\text{OH})_2) \cdot \beta_4 = 6 \cdot 10^{-7}.$$

Величина константы мала, и без анализа может показаться, что осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не будет растворяться в растворе аммиака. Проведём такой анализ. Обозначим начальную концентрацию аммиака c_0 , равновесную концентрацию комплекса x . Тогда

$$K = 4x^3 / (c_0 - 4x) \approx 4x^3 / c_0 \text{ и } x \approx \sqrt[3]{Kc_0 / 4}.$$

Пусть для конкретики имеется 0,1 моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$, или примерно 1 г. При добавлении 100 мл разбавленного, например, 0,1 М раствора аммиака концентрация комплекса в растворе $x \approx 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л – небольшая величина, в раствор перейдёт $5 \cdot 10^{-5}$ моль гидроксида – всего 0,05 % осадка. Можно сказать, что в 0,1 М растворе NH_3 гидроксид меди практически нерастворим. Но если использовать концентрированный раствор аммиака, $c_0 = 10$ моль/л, то $x \approx 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В 100 мл такого раствора аммиака растворится 0,2 моль/л $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или примерно 20 г – т. е. практически любое разумное количество гидроксида будет полностью растворяться в концентрированном аммиаке.

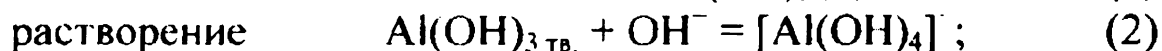
Что будет происходить при добавлении раствора аммиака к раствору соли меди? Возможны два конкурирующих процесса:



Константы равновесия первого процесса $\beta_4 = 10^{13}$, процесса осаждения $K = \frac{[\text{NH}_4^+]^2 [\text{OH}^-]^2}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^2} = K_b(\text{NH}_3) / K_L(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3 \cdot 10^{13}$, достаточно велики и почти равны. Оба процесса термодинамически разрешены, преимущественное протекание того или иного процесса может быть обусловлено кинетическими факторами. Как показано выше, если вначале произойдёт осаждение гидроксида, то в разбавленном растворе аммиака он не растворится; в концентрированном – растворится полностью. В эксперименте так и происходит: при добавлении к раствору соли меди(+2) разбавленного аммиака происходит осаждение гидроксида, при добавлении концентрированного вначале наблюдается осаждение, а затем выпавший голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется с образованием фиолетового раствора комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

3.5.3.3. Конкуренция между осаждением и растворением амфотерного гидроксида

Оценим возможность осаждения амфотерного $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора соли алюминия и растворения осаждённого гидроксида в зависимости от pH . Из справочных данных $K_L(\text{Al}(\text{OH})_3) = 6 \cdot 10^{-32}$, для гидрохсокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $\beta_4 = 3 \cdot 10^{32}$. Оценим константу реакций осаждения и растворения:



$$K_1 = 1/K_L(\text{Al}(\text{OH})_3) = 2 \cdot 10^{31};$$

$$K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \times [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{OH}^-] \times [\text{OH}^-]^3} = K_L(\text{Al}(\text{OH})_3)\beta_4 = 20.$$

Какие практические выводы следуют из проведённых оценок? При равновесии концентрация перешедшего из осадка в раствор в форме $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ алюминия $[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] = K_2[\text{OH}^-]$. Если производить осаждение из 100 мл 0,1 М соли алюминия с помощью 0,1 М раствора NaOH , то при добавлении всего 0,1 мл такого раствора (это две – три капли) $c[\text{OH}^-] = 0,001$ моль/л и $[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] = 0,02$ моль/л. Однако по условию задачи в растворе находится всего 0,001 моль Al^{3+} , и суммарная концентрация всех его форм в растворе не может превысить 0,01 моль/л – следовательно, весь алюминий перейдёт в раствор. Таким образом, практически невозможно осадить $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора сильным основанием – его осадок будет растворяться даже при добавлении буквально одной капли щёлочи. Поэтому осаждение гидроксида алюминия проводят слабыми основаниями – обычно раствором аммиака (или Na_2CO_3).

3.5.3.4. Осаждение сульфидов растворимыми сульфидами и сероводородом и растворение их в кислотах

На отличиях в растворимости от pH различных сульфидов построен классический химический анализ: сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде, некоторые сульфиды растворимы в разбавленных кислотах, другие – только в концентрированных и т. п. Рассмотрим пример осаждения сульфида кобальта ($K_L = 2 \cdot 10^{-20}$) из раствора соли $\text{Co}(+2)$ растворимым сульфидом Na_2S и раствором сероводорода ($K_{a1} = 10^{-7}$, $K_{a2} = 10^{-13}$). Уравнения реакций:



$$K_1 = 1/K_L = 5 \cdot 10^{19};$$

$$K_2 = [H^+]^2 \times [S^{2-}] / [Co^{2+}][H_2S] \times [S^{2-}] = K_{a1}K_{a2}/K_L = 0,5.$$

Из сравнения констант K_1 и K_2 можно заключить, что осаждение сульфидом натрия должно происходить даже из самых разбавленных растворов солей $Co(+2)$: при использовании 0,01 М Na_2S критерий осаждения $c_0(Co^{2+}) > 2 \cdot 10^{-18}$ моль/л. Осаждение сероводородом в общем требует больших концентраций соли и существенно зависит от pH . Оценим эту зависимость.

$$[Co^{2+}] = [H^+]^2 / K_2[H_2S].$$

Пусть для определённости в растворе поддерживается концентрация сероводорода $[H_2S] = 0,01$ моль/л (примерно соответствует растворимости H_2S в воде). Тогда $[Co^{2+}] = 200[H^+]^2$. Избыток H_2S создаёт $[H^+] \approx 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л и равновесная концентрация $[Co^{2+}] \approx 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, т. е. при большей концентрации происходит осаждение сульфида ($K > \Pi$), при меньшей – его растворение ($K < \Pi$). Вывод: практически CoS должен осаждаться при пропускании в раствор соли $Co(+2)$ избытка H_2S .

Какова растворимость CoS в растворах кислот? Как уже показано выше, при $[H^+] \approx 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($pH \approx 4,5$) сульфид практически не растворяется, т. е. он нерастворим в растворах слабых кислот. Но если использовать 0,1 М – достаточно разбавленный – раствор сильной кислоты, то $[Co^{2+}] \approx 2$ моль/л. Если к 0,01 моль CoS (примерно 1 г) добавить 100 мл 0,1 М раствора HCl , то почти весь сульфид перейдёт в раствор.

Наш анализ показал, что CoS практически нерастворим в слабых кислотах и растворим в сильных. К этой же группе сульфидов относятся имеющие близкие произведения растворимости, $\sim 10^{-20}$, сульфиды $Fe(+2)$, $Ni(+2)$, $Zn(+2)$. Сульфиды с меньшими $K_L \leq 10^{-30}$ (CdS , CuS , HgS , PbS , SnS и соответствующие им по растворимости с учётом диссоциации на большее, чем два, число ионов, Ag_2S , Bi_2S_3 , SnS_2 , см. раздел 3.2.1) практически нерастворимы и в сильных кислотах.

3.5.4. Практически обратимые и необратимые реакции

В предыдущем разделе использован термин «практически нерастворим» или «практически полностью растворяется». Определим его более строго. На практике часто важно, осуществима ли обратная реакция. Реакции, которые можно провести как в прямом, так и в обратном направлении (естественно, при разных условиях),

называются *обратимыми (двусторонними)*. Реакции, которые осуществимы только в одном направлении, называются *необратимыми (односторонними)*.

Следует различать *термодинамическую* и *кинетическую обратимость*. Концентрации продуктов при равновесии определяются величиной константы равновесия K . Если она велика*, то при равновесии будут преобладать продукты (при очень большой K в смеси будут практически только продукты), если очень мала – то только исходные реагенты. Такие реакции необратимы термодинамически. В промежуточном случае получим примерно сопоставимые концентрации реагентов и продуктов, и добавлением первых либо вторых можно, согласно принципу Ле Шателье, сдвигать положение равновесия в сторону продуктов либо реагентов соответственно и увеличивать выход прямой или обратной реакции. Это термодинамическая обратимость** – будем здесь использовать для таких обратимых реакций этот широко распространённый термин в противовес кинетической обратимости.

Примеры термодинамически необратимых реакций: нейтрализация сильного основания (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.) сильной кислотой (серной, азотной, соляной), $K = 10^{14}$; окисление сильного восстановителя сильным окислителем, металлического цинка медным купоросом, $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$, $K = 10^{37}$. В приведённых реакциях мы получим соль при нейтрализации – и не сможем обеспечить хоть сколько-нибудь заметный выход для обратной реакции, превращения соли, например, NaCl в соляную кислоту и щёлочь (провести гидролиз соли), $K_{\text{обр.}} = 10^{-14}$. Аналогично нереально создать такое большое соотношение концентраций $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$, чтобы самопроизвольно получить в заметном количестве металлический цинк за счёт реакции $\text{Cu} + \text{ZnSO}_4 = \text{Zn} + \text{CuSO}_4$, $K_{\text{обр.}} = 10^{-37}$ (это можно сделать электролизом, используя электрическую энергию из внешней среды).

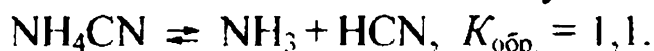
* По сравнению с произведением реакции, отражающим начальные концентрации реагентов и продуктов.

** Строго говоря, понятие обратимости тесно связано в термодинамике с понятием равновесности, и любая химическая реакция термодинамически необратима, но обсуждение данного вопроса выходит за рамки настоящего пособия.

Наоборот, нейтрализация слабого основания слабой кислотой в водном растворе, например, аммиака синильной кислотой, ни при каких реально осуществимых концентрациях участников не приведёт к полному протеканию реакции



что мы подчеркнули использованием двусторонних стрелок вместо знака равенства при записи уравнения реакции (соответственно, одностороннюю стрелку вместо знака равенства используют, чтобы подчеркнуть необратимость реакции). Полученный раствор при любых реальных концентрациях участников будет содержать и исходные основание и кислоту, и соль, хотя увеличением концентрации первых можно увеличивать выход второй, и наоборот. Если в качестве исходного реагента использовать цианид аммония, полученный не в водном растворе, а иным способом (например, из газообразных NH_3 и HCN), то он будет гидролизываться в растворе, т. е. частично превращаться в основание и кислоту:



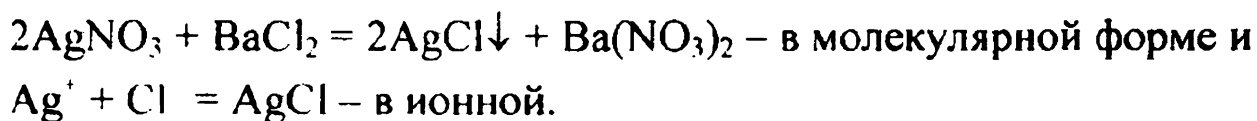
Реально положение равновесия достигается далеко не всегда, и по разным причинам. Для реакций в растворах кинетически необратимыми (односторонними) являются обычно такие реакции, в ходе которых хотя бы один из продуктов удаляется из зоны реакции (выпадает в осадок, улетучивается или выделяется в виде малодиссоциированного соединения).

Ещё один важный аспект кинетической необратимости – невозможность достижения положения равновесия из-за слишком низкой (иногда нулевой) скорости реакции в одном из направлений. Так, для реакции разложения гидразина на азот и водород при 25°C $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$ $K = 10^{28}$ *, и при достижении равновесия никакой гидразин в сколько-нибудь заметных количествах существовать не должен! Однако химики работают с ним, более того, получают ещё менее устойчивые его производные (например, несимметричный диметилгидразин, прозванный совершенно не по номенклатуре «гептилом», давно и успешно применяется в больших количествах как жидкое ракетное топливо). Скорость разложения гидразина при температурах, не превышающих комнатные, очень мала, что позво-

* Разумеется, гидразин получают не по реакции $\text{N}_2 + 2\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4$, для которой $K = 10^{-28}$, а обходным путём, окисляя аммиак гипохлоритом натрия.

ляет этому соединению существовать, а химикам – работать с ним. Такие соединения, как гидразин, заведомо неустойчивые при обычных условиях, иногда называют *неравновесными*, хотя правильной называть их *метастабильными*.

Необратимы ($\alpha \rightarrow 1$) и реакции с образованием труднорастворимых веществ (выпадением осадков, как говорят химики), например:



Понятно, что реакция фактически одинакова независимо от того, какой хлорид использовать – бария, натрия или соляную кислоту, её $K = 1/K_L(\text{AgCl}) \approx 10^{10}$.

Практически необратим гидролиз сульфидов алюминия и хрома(+3) и т. п.

Вопросы для самопроверки

К разделу 3.1

1. Приведите свои примеры реакций присоединения, разложения и обмена.

2. Приведите свои примеры кислотно-основной и окислительно-восстановительной реакции.

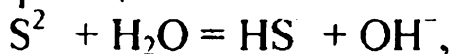
3. Запишите в молекулярной и ионной (полной и краткой) форме реакцию $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с HNO_3 . Является ли другой реакцией реакция $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с HCl ? С H_2SO_4 ?

4. Запишите в молекулярной и ионной (полной и краткой) форме реакцию KCl с AgNO_3 . Является ли другой реакцией реакция AgNO_3 с NaCl ? С HCl ? С BaCl_2 ?

5. Запишите в молекулярной и ионной форме все возможные обменные реакции NaOH с H_2SO_4 . Оцените их константы равновесия.

6. Запишите в молекулярной и ионной форме реакции полного гидролиза карбоната и гидрокарбоната аммония.

7. Составьте уравнения материального баланса по сере и баланса зарядов для уравнения реакции:



если начальная концентрация $c_0(\text{S}^{2-}) = 0,03$ моль/л.

8. Составьте уравнения материального баланса по Al и баланса зарядов для уравнения реакции:



если начальная концентрация $c_0(\text{Al}^{3+}) = 0,06$ моль/л.

К разделу 3.2

1. Что такое растворимость? Равновесная ли это величина?
2. Что такое осадок, осаждение?
3. Дайте определение произведению растворимости. Является ли эта величина константой равновесия?
4. Константой равновесия какого процесса является произведение растворимости?
5. Применимо ли понятие произведение растворимости к неэлектролитам? Почему?
6. Применимо ли понятие произведение растворимости к хорошо растворимым электролитам? Почему?
7. Выберите труднорастворимый электролит, диссоциирующий на четыре иона (в расчёте на формульную единицу). Запишите для него выражение произведения растворимости через равновесные концентрации ионов и через растворимость.
8. Почему в выражениях для произведения растворимости фигурируют только концентрации растворённых ионов, и отсутствуют характеристики твёрдого электролита?
9. Зависит ли произведение растворимости от концентрации ионов электролита? От концентрации ионов, не входящих в состав данного электролита, и не взаимодействующих с ним?
10. Зависит ли растворимость от концентрации ионов, входящих в состав данного электролита?
11. Зависит ли произведение растворимости от температуры? Если да, то как?
12. Какова степень диссоциации ионов труднорастворимых электролитов в растворе?
13. Растворимость соли MX равна 10^{-10} моль/л. Найдите произведение растворимости.

14. Растворимость соли MZ_3 равна 10^{-10} моль/л. Найдите произведение растворимости.

15. Произведение растворимости соли MA_2 равно $4 \cdot 10^{-18}$. Найдите её растворимость.

16. Какой минимальный объём воды потребуется, чтобы полностью растворить 1 г HgS ?

К разделу 3.3

1. Произведение растворимости соли MY равно 10^{-16} . Найдите её растворимость в воде и в 0,1 М растворе $M(NO_3)$.

2. К 1 г $CaCO_3$ ($K_L = 1 \cdot 10^{-10}$) последовательно добавляли:

а) 1 л воды;

б) ещё 99 л воды;

в) ещё 9 900 (т. е. в итоге 10 000 л) воды.

Найдите концентрации ионов в растворах а), б) и в).

3. Найдите количество $CaCO_3$, остающегося в осадке в растворах а), б) и в) из вопроса 2.

4. Как изменятся произведение растворимости и концентрации ионов в растворе, если к 1 л насыщенного раствора $AgCl$ ($K_L = 1 \cdot 10^{-10}$) добавить 1 л воды?

5. Как изменятся произведение растворимости и концентрации ионов в растворе, если к 1 л насыщенного раствора $AgCl$ ($K_L = 1 \cdot 10^{-10}$) добавить 0,001 моль $NaCl$?

6. Запишите систему уравнений (решать не нужно!) для расчёта концентраций ионов в растворе, содержащем одновременно осадки $AgCl$, $AgBr$ и AgI .

7. Рассчитайте pH насыщенного раствора $Al(OH)_3$ из справочных данных по его произведению растворимости.

8. Запишите систему уравнений (решать не нужно!) для расчёта концентраций ионов в растворе $Al(OH)_3$ с учётом первой ступени гидролиза катиона алюминия.

9. Почему растворимые сульфиды (Na_2S , K_2S и другие) пахнут сероводородом, а труднорастворимые (CuS , HgS и другие) – нет?

10. Почему растворимость труднорастворимых сульфидов зависит от pH раствора, а труднорастворимых сульфатов бария, стронция – нет?

11. Найдите pH насыщенного водного раствора основания MOH , если его $K_L = 10^{-14}$.

12. Найдите K_L для $Ba_3(PO_4)_2$, если концентрация ионов Ba^{2+} в насыщенном растворе $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

13. Сколько ионов находится в 100 мл насыщенного раствора $La(OH)_3$ ($K_L = 3,6 \cdot 10^{-23}$)?

14. Рассчитайте растворимость $Mg(OH)_2$ в 0,1 М растворе $NaOH$.

15. Рассчитайте растворимость $Mg(OH)_2$ в 0,1 М растворе NH_3 .

16. Найдите растворимость $Fe(OH)_2$ из K_L .

17. Найдите K_L Ag_2S из его растворимости $6 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

18. Найдите K_L Ag_2S из термодинамических данных по энтальпиям образования и энтропиям Ag_2S , Ag^+ и S^{2-} .

19. Из величины K_L найдите растворимость Ag_2S в воде и в 0,01 М растворе Na_2S .

20. Произведение растворимости $Ca(OH)_2$ при 25 °С равно $6 \cdot 10^{-9}$, а при 100 °С $2 \cdot 10^{-7}$. Найдите стандартную энтальпию растворения.

21. Растворимость сульфата аммония при 80 °С в 12 раз выше, чем при 20 °С. Найдите стандартную энтальпию растворения.

К разделу 3.4

1. На сколько ионов диссоциируют в растворе $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K[AgCl_2]$, $[Ni(NH_3)_6]SO_4$, $Na_3[Fe(C_2O_4)_3]$, $K_2[HgI_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$?

2. Приведите свои примеры электролитической диссоциации комплексных соединений на два, три, четыре, пять ионов.

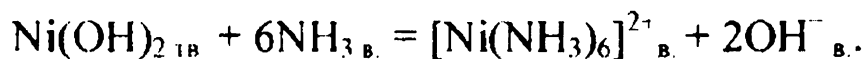
3. Запишите все ступени образования комплексной частицы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, выразите ступенчатые и полные константы образования через соответствующие равновесные концентрации.

4. Почему ступенчатые константы образования комплексов последовательно уменьшаются?

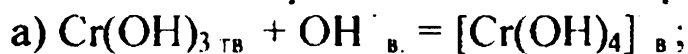
5. Оцените константу равновесия реакции $[NiCl_4]^{2-} + 4CN^- = [Ni(CN)_4]^{2-} + 4Cl^-$.

6. Запишите систему уравнений для расчёта концентраций всех частиц в 0,1 М растворе $Na[Zn(OH)_4]$.

7. Оцените константу равновесия реакции



8. Оцените и сравните константы равновесия реакций:

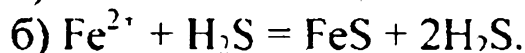
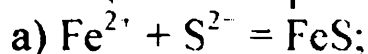


9. К 0,01 моль $\text{Cr}(\text{OH})_3$ добавили 100 мл 1 М раствора KOH . Растворится ли гидроксид? Произойдёт ли растворение, если гидроксид хрома(III) заменить на $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

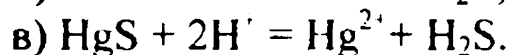
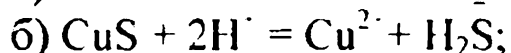
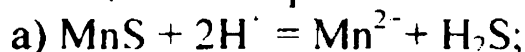
10. Почему осаждение гидроксидов хрома, алюминия проводят с использованием слабых оснований, например, аммиака, а не щелочей?

К разделу 3.5

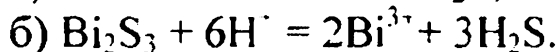
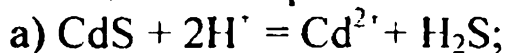
1. Оцените и сравните константы равновесия реакций:



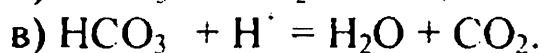
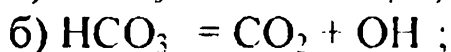
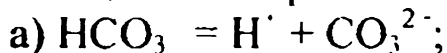
2. Оцените и сравните константы равновесия реакций:



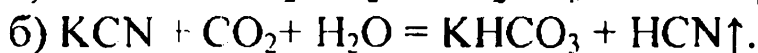
3. Оцените и сравните константы равновесия реакций:



4. Оцените и сравните константы равновесия реакций:

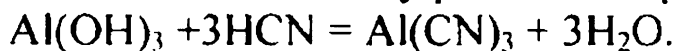


5. Оцените и сравните константы равновесия реакций



Являются ли они практически обратимыми?

6. Оцените константу равновесия реакции



7. Оцените константу равновесия осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из раствора FeCl_3 карбонатом натрия.

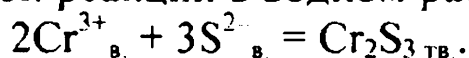
8. Что будет осаждаться при сливании 1 М растворов FeCl_2 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{FeCO}_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$?

9. Оцените и сравните константы равновесия осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из раствора соли железа(+3) гидроксидом натрия и аммиаком.

10. Оцените константу полного растворения (до средней соли, ацетата алюминия) $\text{Al}(\text{OH})_3$ в уксусной кислоте.

11. Можно ли получить Cr_2S_3 обменной реакцией в водном растворе между хлоридом хрома(+3) и сульфидом натрия? Какой осадок при этом выпадет? Оцените константу равновесия этой реакции.

12. Как можно получить Cr_2S_3 ? Сравните константы равновесия реакции синтеза Cr_2S_3 из твёрдых простых веществ и гипотетической реакции в водном растворе



13. К 0,01 моль сульфида никеля добавили 1 л буферного раствора, содержащего 0,01 моль сероводорода. Определите концентрацию Ni^{2+} для буферных растворов с $\text{pH} = 5$ и $\text{pH} = 2,5$.

3.6. Заключение

Обменные реакции – реакции типа $AB + CD = AD + CB$. К ним относятся реакции нейтрализации, гидролиза, обмена лигандов в комплексах и другие реакции в водных растворах без изменения степени окисления. При рассмотрении обменных реакций в водных растворах удобнее и правильнее использовать краткую ионную форму записи уравнений реакций, когда сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые и неэлектролиты – в молекулярной форме. Константы равновесия обменных реакций можно оценить на основе закона Гесса, представив реакцию как линейную комбинацию более простых реакций, для которых имеются справочные данные по константам равновесия: кислотной (или основной) диссоциации, произведениям растворимости, K_w .

Равновесия труднорастворимых электролитов с их растворами – частный случай химического равновесия, но важный для практики и имеющий ряд особенностей. Константа такого равновесия получила специальное название, произведение растворимости, обозначается как K_L (или PP). Произведение растворимости выражается как произведение концентраций ионов в насыщенном растворе в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам:

$$(M_x A_y)_{me} = xM^{y+} + yA^{x-},$$

$$K_L = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y = (xL)^x (yL)^y.$$

Здесь L – растворимость, выраженная в моль/л,

$$L = \sqrt[x+y]{K_L / x^x y^y}.$$

Твёрдый электролит находится в фазе постоянного состава, и не представлен в выражении произведения растворимости через равновесные концентрации. Для достижения равновесия необходимо и достаточно наличия некоторого (самого минимального) избытка твёрдого компонента, без него равновесие не достигается, весь электролит находится в растворённом состоянии.

Как и на любые равновесия, на положение равновесия между твёрдым электролитом и его насыщенным раствором можно влиять изменением концентрации компонентов. Добавление в систему одного из участников равновесия, катиона или аниона, приводит к соответствующему уменьшению концентрации противоположного иона (высаливание). При этом изменяется именно положение равновесия, произведение растворимости (т. е. константа равновесия) остаётся неизменной.

Реакции, константы которых превышают реально достижимые величины произведения реакции, невозможно провести в обратном направлении при реально достижимых условиях – это практически необратимые реакции (очень примерно, если $K \gg 1$). Реакции, константы равновесия которых сравнимы по величине с достижимыми на практике произведениями реакции, могут быть практически проведены в обоих направлениях путём изменения концентрации участников процесса: при увеличении концентрации исходных реагентов – в прямом направлении, при увеличении концентрации продуктов – в обратном. Это практически обратимые реакции. Кинетически необратимые (односторонние) реакции – реакции, для которых константа равновесия достаточна для протекания, но мала скорость превращения.

ГЛАВА 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

4.1. Основные понятия

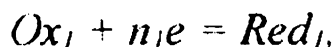
4.1.1. Окисление и восстановление

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это химические превращения с переносом электронов от одной частицы к другой. Такие реакции часто называются **Red-Ox реакциями**, от англ. *reduction* – восстановление и *oxidation* – окисление.

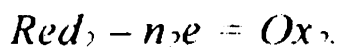
В ОВР всегда участвуют **восстановитель (Red)** и **окислитель (Ox)**. **Восстановитель** отдает электрон или несколько электронов. **Окислитель** принимает электроны.

В результате ОВР всегда происходит **окисление восстановителя** и **восстановление окислителя**. **Процесс окисления** – потеря электронов восстановителем. **Процесс восстановления** – приобретение электронов окислителем.

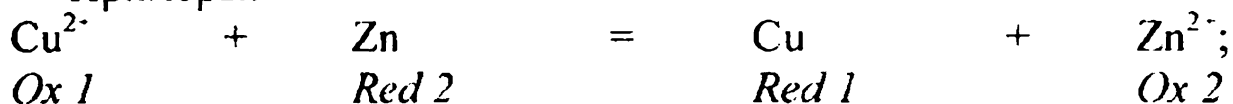
Вследствие законов сохранения процессы окисления и восстановления связаны друг с другом: протекание одного без другого в макроскопических масштабах невозможно. Такие процессы называются **сопряжёнными**. В ОВР обязательно принимают участие две **сопряжённые пары**: исходная форма окислителя Ox_1 получает электроны и превращается в восстановленную форму Red_1



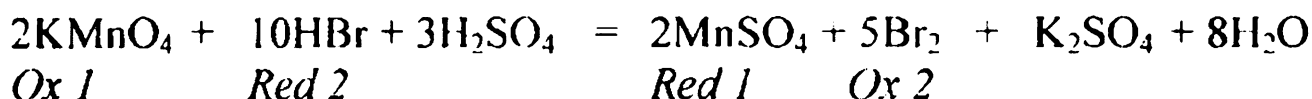
а восстановитель отдаёт электроны и превращается в окисленную форму



Примеры:



Здесь имеются сопряжённые пары $(Cu^{2+}/Cu)_1$ и $(Zn/Zn^{2+})_2$.



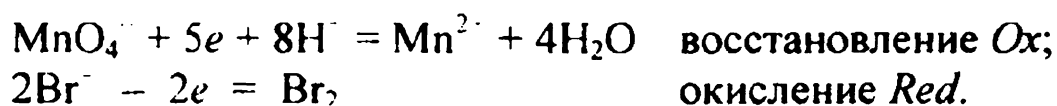
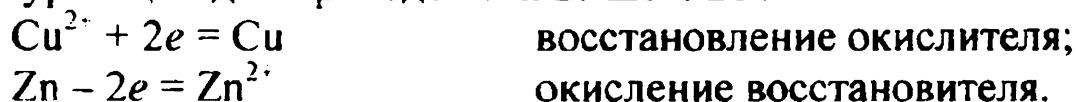
Здесь имеются сопряжённые пары $(KMnO_4/MnSO_4)_1$ и $(HBr/Br_2)_2$.

* Полезное мнемоническое правило: слова взять (электроны) и восстановиться начинаются с одной буквы, как и отдать – окислиться.

Корректнее для ОВР в водных растворах приводить ионную форму записи: $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})_1$ и $(\text{Br}^-/\text{Br}_2)_2$. Напомним, что в ионной форме приводятся все сильные электролиты: хорошо растворимые соли, сильные кислоты, сильные основания. В молекулярной форме приводятся неэлектролиты, слабые электролиты (кислоты и основания), газы, труднорастворимые соединения, включая соли.

4.1.2. Полуреакции окисления и восстановления

Каждую ОВР можно разделить на две полуреакции: **восстановления окислителя и окисления восстановителя**. Запишем эти полуреакции для приведённой выше ОВР:



Уравнение первой ОВР получается сложением полуреакций, а во втором случае следует предварительно умножить первую полуреакцию на 2, а вторую на 5 – но подробнее об уравнивании ОВР см. в разд. 4.2.

Таким образом, имеется полное формальное совпадение с кислотно-основными реакциями: как и там, в окислительно-восстановительных реакциях обязательно принимают участие две сопряжённые пары. Но если в кислотно-основных реакциях происходит перенос протона от кислотной формы первой пары к основной форме второй, то в ОВР переносятся электроны от восстановленной формы одной сопряжённой пары (Zn в первом примере, HBr во втором) к окисленной форме другой сопряжённой пары (Cu^{2+} и MnO_4^- соответственно).

4.1.3. Степень окисления

4.1.3.1. Степень окисления и заряд атома

Важнейшая характеристика химической связи и состояния атома в веществе – степень окисления. Без этого понятия трудно изложить ОВР. Именно электроотрицательность и степень окисления лежат в основе классификации и номенклатуры неорганических соединений.

Степень окисления (гетеровалентность, электровалентность) – условный заряд атома в предположении о полностью поляр-

ной (ионной) связи. Степень окисления характеризует полярность химической связи и определяется разностью электроотрицательностей атомов в соединении. Это один из аспектов *валентности* (наряду с *ковалентностью* – количеством образованных атомом ковалентных связей, и *координационным числом* – количеством соседних атомов в веществе).

Важно понимать, что степень окисления – не реальный (называемый *эффективным*), а именно условный заряд атома в веществе. Эффективный заряд кислорода в ряду оксидов элементов 3-го периода изменяется от $-0,81$ для Na_2O до $-0,01$ для Cl_2O_7 , но степень окисления кислорода во всех этих оксидах равна -2 .

Степень окисления обозначается над символом элемента ($\text{Cu}^{+2}\text{O}^{-2}$), причём в отличие от обозначения заряда вначале указывается знак, затем число. Также для конкретного элемента в соединении степень окисления может указываться в правом верхнем индексе ($\text{Cu}^{+2}\text{O}^{-2}$) или в круглых скобках после символа или названия элемента, арабскими или римскими цифрами ($\text{Cu} (+2)$, медь (II)).

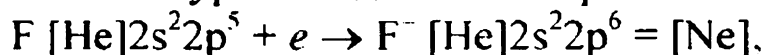
Степень окисления – условная величина. Она может быть дробной, $\text{Na}_2\text{S}^{+2,5}_4\text{O}_6$, $\text{C}^{-2/3}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и т. п. Когда степень окисления разных атомов одного элемента в соединении различна ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{-2}\text{O} \cdot \text{Fe}^{+3}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}^{+6}_2\text{O}_8$ – два $\text{O}(-1)$), то для удобства, например, при уравнивании ОВР, можно приписывать атомам средние, дробные, или даже несвойственные им степени окисления: $\text{Fe}^{+8/3}_3\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{S}^{+7}_2\text{O}^{-2}_8$.

4.1.3.2. Правила определения степени окисления

Основное правило вытекает из закона сохранения заряда и принципа электронейтральности – сумма степеней окисления всех атомов в веществе должна быть равна нулю. В простых веществах, как правило, нет полярных связей, и логично принять их степень окисления также равной нулю (Na , H_2 , O_3 , C_{60}).

В соединениях плотность валентных электронов распределяется соответственно электроотрицательности: она больше у наиболее электроотрицательных атомов.

Самый электроотрицательный элемент – фтор. Ему не хватает до завершения валентного уровня одного электрона:



и фтор в любых соединениях (кроме F_2) имеет степень окисления -1 , F^{-1} .

Второй по электроотрицательности элемент, кислород, во всех соединениях, кроме имеющих связь O—O, находится в степени окисления -2 (H_2O , Na_2O , MgO , Cl_2O_7 и другие оксиды; KOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , HClO_4 и т. д., и т. п.). В диоксигороде O_2 и озоне O_3 степень окисления 0, как и для любых других простых веществ; в пероксидах и соединениях на их основе (H_2O_2 , BaO_2 и т. п.) степень окисления кислорода -1 ; в соединениях с фтором $+2$ (O^{+2}F_2) или $+1$ (O^{+1}F_2).

У имеющего один валентный электрон водорода степень окисления $+1$ в соединениях с более электроотрицательными элементами (галогенами $\text{H}\text{Г}$, халькогенами H_2S , H_2Se , H_2Te , в NH_3 , CH_4 и т. п.); (H^{+1}Cl , $\text{H}^{+1+5-2}\text{NO}_3$). В соединениях с менее электроотрицательными элементами, прежде всего, металлами, водород имеет степень окисления -1 (в NaH , MgH_2 , AlH_3 , B_2H_6). Сумма степеней окисления всех атомов в нейтральном соединении равна 0, например, $\text{H}^{+1}_5\text{I}^{+7}\text{O}^{-2}_6$; в ионе – заряду иона, например, $(\text{S}^{6+}\text{O}^{-2}_4)^{2-}$.

4.1.3.3. Высшая, низшая, промежуточная степени окисления

Напомним важные **понятия: высшая и низшая степень окисления элемента**. **Высшая степень окисления** достигается, когда атом теряет все свои валентные электроны. Для непере-ходных (*s*- и *p*-) элементов она численно равна номеру группы по краткой версии Периодической системы элементов: $+1$ для H и группы 1 (IA, щелочных металлов), $+2$ для группы 2 (IIA, для Be , Mg и щелочноземельных металлов), $+3$ для группы 13 (IIIA) и т. д. до $+6$ для группы 16 (VIA, кроме кислорода) и $+7$ для галогенов (разумеется, кроме фтора). Многие переходные *d*-элементы тоже имеют высшие степени окисления, совпадающие с номером группы в краткой форме ПС: $+3$ для Sc , Y (группа 3 или IIIB), $+4$ для подгруппы Ti , $+5$ для подгруппы V , $+6$ для подгруппы Cr , $+7$ для подгруппы Mn .

Низшая степень окисления достигается, когда элемент принимает максимально возможное количество электронов; для непере-ходных элементов группы IIIA это -3 , для непере-ходных элементов групп с IVA по VIIA это $8 - \text{N}$, где N – номер группы ПС в краткой форме, для переходных приём электронов не ха-

рактен. Так, низшая степень окисления у бора –3, у углерода, кремния и других –4, N и подгруппы VA –3, кислорода и халькогенов –2, водорода и галогенов –1.

Остальные степени окисления относят к *промежуточным*. Например, C(+2), N(+3), N(0), O(–1), S(+4), Cl(0), Cl(+1), Cl(+3), Cl(+5) и т. п. Понятно, что элемент в высшей степени окисления может быть в ОВР только окислителем; элемент в низшей степени окисления только восстановителем; элемент в промежуточной степени окисления может быть в принципе окислителем, восстановителем и диспропорционировать (см. ниже в 4.1.4).

4.1.4. Классификация ОВР

ОВР подразделяются на *межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования/конпропорционирования*.

Межмолекулярные ОВР происходят между окислителем и восстановителем, представляющими разные вещества, например

$$2\text{KMnO}_4 + 16\text{HBr} = 2\text{MnBr}_2 + 5\text{Br}_2 + 2\text{KBr} + 8\text{H}_2\text{O}.$$

$\text{Ox}_1 \text{ Mn}(+7) \text{ Red}_2 \text{ Br}(-1) \text{ Red}_1 \text{ Mn}(+2) \text{ Ox}_2 \text{ Br}(0)$

Внутримолекулярные – ОВР, в которых и окислитель, и восстановитель находятся в составе одного и того же соединения:



$\text{Ox}_1 \text{ Cl}(+5) \text{ Red}_2 \text{ O}(-2) \text{ Red}_1 \text{ Cl}(-1) \text{ Ox}_2 \text{ O}(0)$

Реакции диспропорционирования (дисмутации) – ОВР, в которых степень окисления элемента изменяется на более высокую и более низкую (т. е. и окислителем, и восстановителем является один элемент):



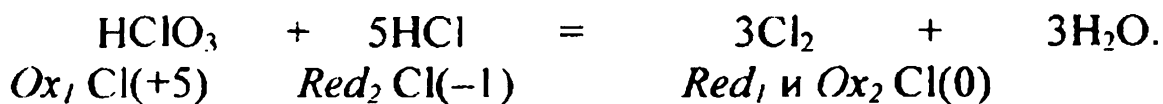
$\text{Ox}_1 \text{ и Red}_2 \text{ Cl}(0) \text{ Red}_1 \text{ Cl}(-1) \text{ Ox}_2 \text{ Cl}(+5)$

Или в ионной форме

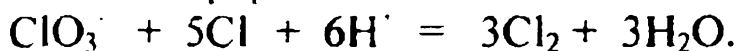


Обратные диспропорционированию реакции, в которых окислитель и восстановитель – разные соединения одного элемента, а в результате реакции образуется соединение этого элемента в промежуточной степени окисления, относят к реакциям *конпропорционирования*.

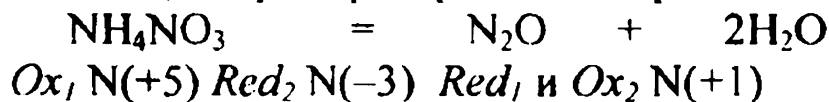
* В некоторых источниках – *конпропорционирования*.



Или в ионной форме



Некоторые реакции могут одновременно принадлежать двум классам, например, термическое разложение нитрата аммония



является примером внутримолекулярной реакции конпропорционирования.

Любую ОВР можно разделить на полуреакции окисления и восстановления (разд. 4.1.2). Например, для приведённой выше внутримолекулярной реакции разложения хлората калия:

- 1) $2\text{KClO}_3 + 12e = 2\text{KCl} + 6\text{O}^{2-}$ – полуреакция восстановления;
- 2) $6\text{O}^{2-} - 12e = 3\text{O}_2$ – полуреакция окисления.

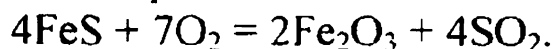
Таким образом, в реакции $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ переносится от восстановителя к окислителю $12e$.

Для реакции диспропорционирования (в ионной форме)
 $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- = 5\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$:

- 1) $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$ – полуреакция восстановления;
- 2) $\text{Cl}_2 - 10e + 12\text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$ – полуреакция окисления.

Чтобы получить уравнение реакции, нужно первую полуреакцию домножить на 5 и сложить со второй – только так будет выполнено условие сохранения зарядов (электронного баланса). Здесь происходит перенос $5e$ от восстановителя к окислителю.

Возможны реакции, в которых окислителем или восстановителем одновременно являются несколько элементов, например,



Здесь окисляются сразу и $\text{Fe}(+2)$, и $\text{S}(-2)$:

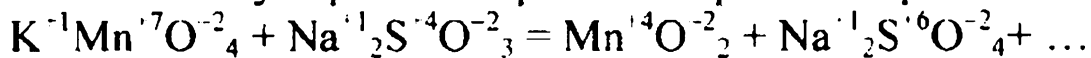
- 1) $7\text{O}_2 + 28e = 14\text{O}^{2-}$ – полуреакция восстановления;
- 2) $4\text{Fe}(+2) + 4\text{S}(-2) - 28e = 4\text{Fe}(+3) + 4\text{S}(+4)$ – полуреакция окисления.

Переносится $28e$.

4.2. Уравнивание ОВР

Рассмотрим вначале случай, когда известны продукты ОВР, и требуется только расставить стехиометрические коэффициенты

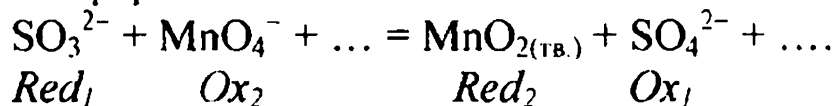
(уравнять реакцию). В качестве примера возьмём реакцию перманганата калия с сульфитом натрия в нейтральной среде:



Многоточие показывает, что, возможно, уравнение реакции должно быть дополнено – как мы и увидим далее.

Начинать составление уравнения ОВР следует с определения окислителя и восстановителя. Для этого найдём степени окисления элементов во всех исходных реагентах и продуктах ОВР (с приобретением химических знаний и опыта вы будете сразу видеть, степени окисления каких элементов изменились, и не будет необходимости сравнивать тотально степени окисления всех элементов). Видим, что степени окисления К, Na и O не изменились. Марганец в исходном перманганате находится в высшей степени окисления +7, в продукте реакции MnO_2 в степени окисления +4: Mn принимает электроны, следовательно, KMnO_4 – окислитель. Соответственно, сера – восстановитель, окисляется от степени окисления +4 в сульфите до высшей степени окисления +6 в сульфате.

По условию задачи реакция протекает в водном растворе. В предыдущих главах показано, что наиболее адекватна для описания таких реакций ионная форма записи уравнений химических реакций. Окислительно-восстановительные реакции – не исключение. Запишем исходные реагенты и продукты в ионной форме. Na_2SO_3 и KMnO_4 – соли, причём хорошо растворимые; следовательно, в растворе полностью диссоциированы, и их следует записать в виде ионов. Понятно, что реагируют (изменяются в результате реакции) только MnO_4^- , восстанавливаясь до $\text{MnO}_{2(\text{тв.})}$, и SO_3^{2-} , окисляясь до SO_4^{2-} ; Na^+ и K^+ в реакции не участвуют, и приводить их в записи реакции нет смысла – они будут присутствовать с одинаковыми коэффициентами и в левой, и в правой части уравнения. Запишем в краткой ионной форме:



Подчеркнём, что мы используем при составлении уравнений ОВР **реально участвующие в процессе частицы**: находящиеся в водном растворе: SO_3^{2-} , MnO_4^- , SO_4^{2-} , а также фазу $\text{MnO}_{2(\text{тв.})}$. Использовать не реальные частицы, а элементы в соответствующей степени окисления (Mn^{+7} вместо MnO_4^- , S^{+4} вместо SO_3^{2-} и т. п.) до-

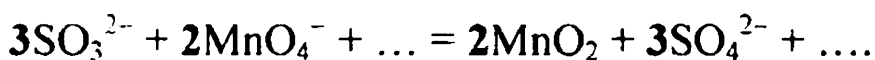
пустимо только при уравнивании электронного баланса (см. ниже), но не в итоговом уравнении ОВР.

4.2.1. Электронный баланс

Восстановитель отдаёт, а окислитель принимает электроны; электроны – заряженные частицы; заряд не может исчезать бесследно или возникать из ничего: выполняется закон сохранения заряда. Следовательно, количество отданных восстановителем и принятых окислителем электронов должно быть одинаковым; это называется выполнением *электронного баланса*. Сульфит отдаёт $2e$, а перманганат принимает $3e$. Наименьшее общее кратное равно 6. Чтобы баланс «сошёлся», необходимо перед SO_3^{2-} поставить коэффициент 3, а перед MnO_2 коэффициент 2, тогда восстановитель отдаёт, а окислитель принимает 6 электронов:



В итоге



Эти коэффициенты 3 и 2 при дальнейших манипуляциях изменять нельзя, так как они отражают **электронный баланс** (сохранение заряда). Разумеется, обе части уравнения могут быть домножены на любое одинаковое число – при этом изменится общее количество отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем электронов, а баланс сохранится.

4.2.2. Материальный баланс и электронейтральность

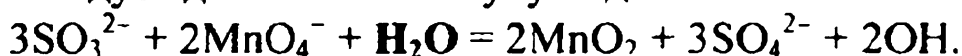
Далее следует уравнивать заряды частиц – в левой части уравнения заряд 8–, тогда как в правой 6–. Следовательно, нужно либо в левую часть добавить два положительных заряда, H^+ , либо в правую два отрицательных, OH^- . Однако по условию задачи, среда – нейтральная, нет ни H^+ , ни OH^- , и в левую часть добавлять ничего нельзя. Можно добавлять заряды только в правую часть: следовательно, нужно добавить туда два гидроксид-иона. Но откуда и в какой форме они могут взяться? Вспомним, что по условию рассматривается

* Здесь допустима запись: 1) $2\text{Mn}^{+7} + 6e = 2\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ – полуреакция восстановления, 2) $3\text{S}^{+4} - 6e = 3\text{S}^{+6}$ – полуреакция окисления, но рациональнее использовать приведённую в основном тексте форму записи.

реакция в водном растворе – в избытке присутствует вода. Вследствие автопротолиза $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ вода является источником протонов и гидроксид-ионов. Добавим в правую часть уравнения два гидроксида:

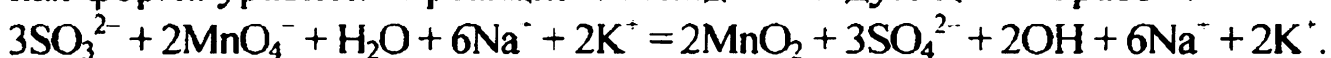


Теперь заряды уравнены, но в правой части появились два атома водорода – очевидно, из материального баланса (равенства количества атомов водорода в левой и правой части уравнения), что в левую часть следует добавить молекулу воды:

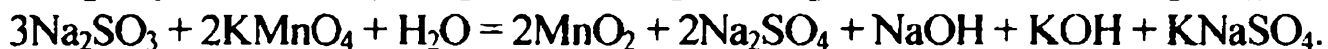
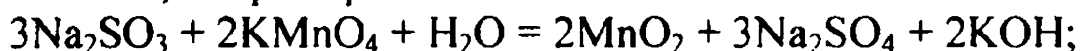


Уравнение в ионной форме составлено. Проверим его; рекомендуется делать это проверкой баланса по кислороду. В самом деле, и в левой, и в правой части уравнения имеется по 18 атомов О. Выполняется баланс и по всем остальным атомам (S, Mn, H) и по зарядам.

Хотя катионы не участвуют в реакции, для полноты следует записать уравнение и в молекулярной форме, сохранив найденные выше величины коэффициентов, в первую очередь отражающих электронный баланс 3 и 2. Это необходимо, так как стехиометрические расчёты по уравнению производятся именно по молекулярной форме записи, не говоря о том, что не бывает отдельно сульфит- или перманганат-ионов, а только определённые соединения: сульфит калия, сульфит натрия, перманганат бария и т. п. Полная ионная форма уравнения реакции выглядит следующим образом:



Версий записи уравнения в молекулярной форме может быть несколько, например:



Какой вариант записи уравнения в молекулярной форме выбрать – не имеет принципиального значения, все они отражают одну и ту же реакцию, которая наиболее адекватно представлена выше в ионной форме.

По мере приобретения химических знаний и навыка уравнивания ОВР запись некоторых промежуточных этапов уравнивания становится излишней: один раз записав уравнение ОВР в краткой ионной

форме и уравнивая его, можно сразу переходить к молекулярной форме – запись полной ионной формы можно опустить.

4.2.3. Общий алгоритм уравнивания ОВР

Представим алгоритм уравнивания ОВР в водных растворах по пунктам:

1. **Определить окислитель и восстановитель.**
2. **Записать основу уравнения ОВР, т. е. исходные окислитель и восстановитель и продукты их восстановления/окисления, в краткой ионной форме.**
3. **Исходя из изменения степеней окисления окислителя и восстановителя, найти количество отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем электронов. Найти их наименьшее общее кратное (НОК) и выставить перед окислителем и восстановителем (в обеих частях уравнения) коэффициенты, обеспечивающие электронный баланс (т. е. множители к НОК).**
4. **Уравнивать заряды в обеих частях уравнения, добавив к нужной части (левой или правой) необходимые заряды в форме H^+ или OH^- . Конкретный разбор этого пункта смотрите ниже.**
5. **Уравнивать количество атомов H в обеих частях уравнения, добавив необходимое количество молекул воды в левую или правую часть.**
6. **Проверить полученное уравнение на выполнение балансов по всем атомам, в первую очередь – по кислороду. Если баланс не сходится, вернуться последовательно к предыдущим пунктам.**
7. **Используя (и не меняя!) полученные коэффициенты, соблюдая материальный баланс по всем элементам, в том числе не входящим в уравнение реакции в краткой ионной форме, записать уравнение ОВР в молекулярной форме.**

Теперь рассмотрим связь между ОВР и кислотностью среды – детализируем пункт 4 приведённого выше алгоритма уравнивания ОВР.

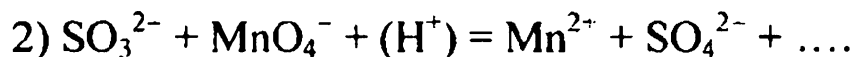
Составим уравнения ОВР между Na_2SO_3 и $KMnO_4$ не только в нейтральной среде, без добавления каких-либо кислот или оснований, что уже сделано выше, но и в кислой и щелочной средах. Если

говорится, что некоторая ОВР в водном растворе «протекает в кислой среде», то подразумевается что к исходным окислителю и восстановителю добавлена в избытке некоторая кислота, сама не участвующая в окислении / восстановлении. Какая именно кислота – не принципиально, она рассматривается как некий источник протонов. На практике это обычно серная кислота, хотя может быть и азотная, хлорная и т. п. Следует только помнить условие неучастия кислоты непосредственно в ОВ-процессе – чтобы она не окислялась используемым окислителем и не восстанавливалась восстановителем. Поэтому, например, соляная кислота редко используется для подкисления, так как HCl достаточно легко окисляется многими окислителями. Наоборот, азотная кислота может сама окислить некоторые восстановители, и т. п. В дальнейшем будем по умолчанию считать, что подкисление создаётся серной кислотой, а подщелачивание гидроксидом натрия (хотя это не принципиально).

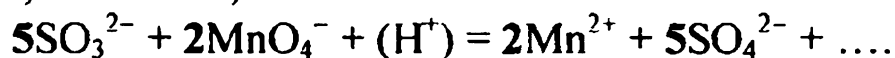
В кислой среде продуктом восстановления перманганата является $\text{Mn}(2+)$, т. е. продукты ОВР – MnSO_4 и Na_2SO_4 :



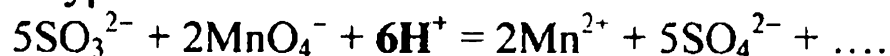
1) Окислитель – MnO_4^- , восстановитель – SO_3^{2-} , сопряжённые пары $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ и $\text{SO}_3^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$.



3) Сульфит отдаёт два, а перманганат принимает пять электронов; НОК – 10, множители **5** и **2**:



4) Общий заряд в левой части 12– (без учёта H^+), в правой 6–. Но теперь по условию задачи задана кислая среда – следовательно, мы должны манипулировать **только положительными зарядами, протонами**. Следовательно необходимо добавить **6 протонов в левую часть уравнения** *:



* Иногда требуется добавить H^+ не в левую, а в правую часть уравнения, т. е. кислота может не расходоваться, а образовываться вследствие ОВР – это не противоречит никаким законам природы, и наблюдается для многих ОВР.

5) Добавим в правую часть три молекулы воды для баланса по H:
 $5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$.

6) Проверим: слева 23 O, справа тоже 23 O. Уравнение составлено верно.

7) Молекулярная форма:

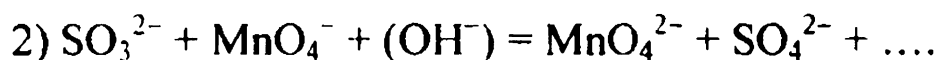


Разумеется, можно записать иначе:

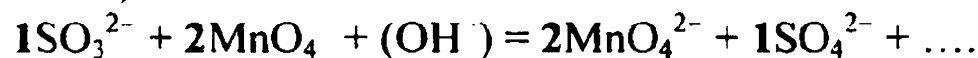


В щелочной среде продукт восстановления перманганата – манганат $\text{Mn}^{+6}\text{O}_4^{2-}$. Рассмотрим реакцию восстановления перманганата сульфитом для щелочной среды – без подробных комментариев.

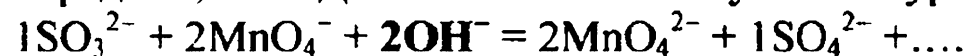
1) Окислитель – MnO_4^- , восстановитель – SO_3^{2-} , сопряжённые пары $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$ и $\text{SO}_3^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$.



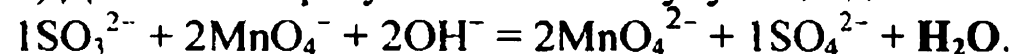
3) Сульфит отдаёт два, а перманганат принимает один электрон; НОК – 2, множители 1 и 2:



4) Общий заряд в левой части 4–, в правой 6–. Среда щелочная, следовательно, мы должны манипулировать **только отрицательными** зарядами, OH^- . Добавим **2 OH^-** в левую часть уравнения:

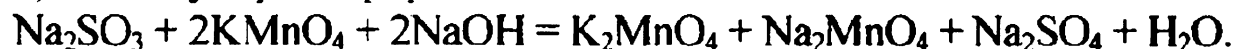


5) Добавим в правую часть молекулу воды для баланса по H:



6) Проверим: слева 13 O, справа тоже 13 O. Уравнение составлено верно.

7) Молекулярная форма:



В табл. 4.1 обобщены правила применения пункта 4 алгоритма составления уравнений ОВР в водных растворах для разной кислотности среды.

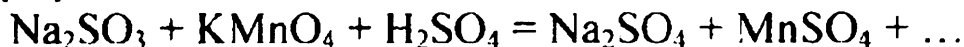
Составление уравнений ОВР для разной кислотности среды

Среда	Кислая	Нейтральная	Щелочная
Что добавляется	H^+	H^+ или OH^-	OH^-
В какую часть уравнения добавляется	В левую или правую	Только в правую	В левую или в правую

При добавлении к реагентам кислоты или основания для составления уравнения используется добавление H^+ или OH^- соответственно к продуктам или реагентам, в зависимости от баланса зарядов, т. е. в левую или правую часть уравнения. В нейтральной среде, когда к реагентам ничего не добавляется, можно использовать только правую часть уравнения; окислительно-восстановительные и кислотные процессы часто протекают сопряжено (совместно), поэтому ОВР нередко сопровождаются подкислением или подщелачиванием.

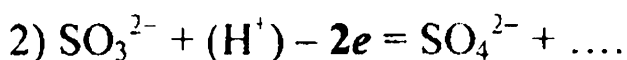
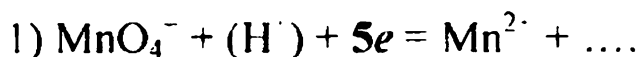
4.2.4. Уравнивание через полуреакции

Можно производить уравнивание через полуреакции. Покажем применение метода полуреакций на уже рассмотренном выше примере реакции

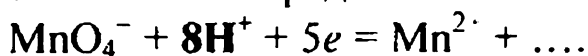


Составление полуреакций проводится по тому же алгоритму, что и составление реакций, только несколько в ином порядке. Ещё раз обратим внимание, что следует использовать **реально существующие частицы**, т.е. SO_4^{2-} , а не $S(VI)$, и т. п.

Запишем полуреакции окисления и восстановления, добавив в каждую необходимое количество принимаемых или отдаваемых электронов:

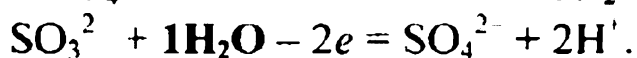
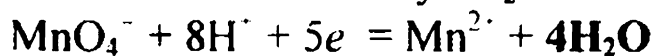


3) Уравниваем заряды (электронейтральность), добавляя необходимое количество H^+ , так как в нашем примере по условию ОВР протекает в **кислой** среде:



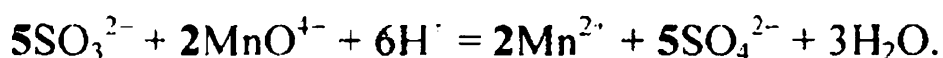
При этом оказалось, что протоны требуется добавить в первую полуреакцию в левую часть, а во вторую – в правую.

4) Уравниваем баланс по водороду, добавляя в уравнения необходимое количество молекул H_2O :



5) Проверяем баланс по остальным элементам (здесь – только по O) – уравнения полуреакций составлены верно.

6) Из электронного баланса определяем число переносимых e – 10, ставим коэффициент 2 перед полуреакцией восстановления *Ox* и 5 перед окислением *Red* и складываем полуреакции. Получаем уравнение ОВР в краткой ионной форме с числом переносимых e $n = 10$:



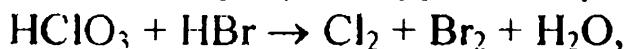
Естественно, коэффициенты в уравнении ОВР такие же, как мы получили выше, в *разд. 4.2.3*.

Если среда, в которой протекает ОВР, **щелочная**, то при уравнивании к полуреакциям добавляются **гидроксид-ионы OH^-** . Если среда **нейтральная** – в левую часть добавлять заряженные ионы нельзя, уравнивание производится за счёт **правой части уравнений полуреакций**, добавлением либо H^+ , либо OH^- , как это уже описано в *разд. 4.2.3*.

Можно использовать и готовые уравнения полуреакций из различных справочных данных по величинам стандартных электродных потенциалов (см. далее *разд. 4.3.4*). При этом должны быть выполнены следующие условия:

1) Реагенты и продукты должны соответствовать тем, которые приведены в уравнении ОВР.

Так, если требуется уравнивать реакцию

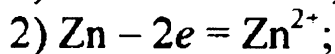
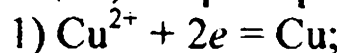


то полуреакция $\text{ClO}_3^- + 6e + 6\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ не подходит; нужна полуреакция $2\text{ClO}_3^- + 10e + 12\text{H}^+ = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

2) Кислотность среды должна соответствовать реакционной. Так, если в уравнении ОВР есть щелочь OH^- , то в уравнениях полуреакций недопустимы кислоты H^+ и наоборот. Например, для приведённой выше ОВР окисления бромистоводородной

кислоты хлорноватой кислотой не годится полуреакция $2\text{ClO}_3^- + 10e + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + 12\text{OH}^-$.

3) Для восстановителя (полуреакции окисления восстановителя) в таблицах следует искать обратную реакцию, так как принято приводить все реакции в восстановительной форме. Конечно, реально ОВР складывается из восстановительной и окислительной реакций, например:

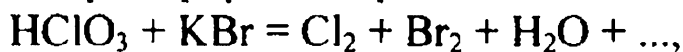


ОВР – это 1) + 2), $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$, но вторая полуреакция приведена в справочниках в восстановительной форме, $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$. Поэтому для неё следует искать обратную реакцию.

4) Полуреакции следует складывать (точнее, вычитать из восстановительной окислительную) с коэффициентами, соответствующими электронному балансу, в нашем примере 2 и 5.

5) При переходе к молекулярной форме уравнения следует добавить соответствующие противоионы с нужными коэффициентами.

Например, рассмотрим ОВР

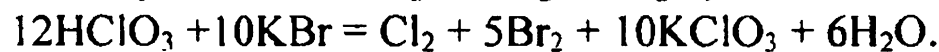
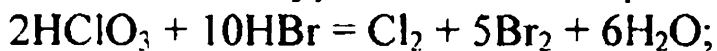


отличающуюся от приведённой выше только заменой HBr на KBr , так что уравнения в краткой ионной форме совпадают:



Но в уравнение второй ОВР в молекулярной форме необходимо прибавить 10K^+ – следовательно, нужны отрицательные противоионы. Ими могут быть здесь только хлорат-ионы от избытка хлорноватой кислоты:

$2\text{ClO}_3^- + 10\text{Br}^- + 12\text{H}^+ + 10\text{K}^+ + 10\text{ClO}_3^- = \text{Cl}_2 + 5\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{K}^+ + 10\text{ClO}_3^-$,
и соответственно уравнения обеих реакций в молекулярной форме:



Подход к уравниванию с использованием «готовых» уравнений полуреакций не требует особых знаний по неорганической химии, так как в справочных данных приведены именно реально существующие частицы элементов в разных степенях окисления.

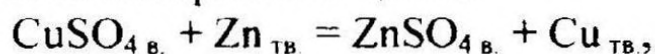
4.3. Гальванический элемент, электродный потенциал

4.3.1. Катод, анод, электродные процессы

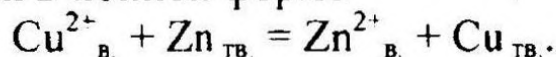
Если полуреакции окисления – восстановления проводятся без их пространственного разделения, никаких электрических эффектов или процессов не наблюдается. При сливании растворов Na_2SO_3 и KMnO_4 ОВР

$5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
протекает гомогенно по всему объёму реакционного сосуда.

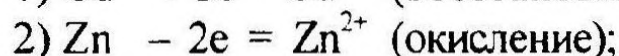
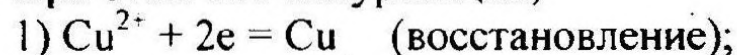
При помещении в раствор медного купороса цинковой пластинки на ней появляется слой меди – протекает ОВР, более активный цинк вытесняет из раствора менее активную медь(+2) по всей доступной поверхности цинка:



или в ионной форме



При этом обе полуреакции,



также протекают во всех доступных для этого местах, и никакого разделения зарядов и возникновения электрических потенциалов не происходит: в фазе раствора вместо разряжающихся катионов Cu^{2+} образуются ионы Zn^{2+} с такой же скоростью; к фазе меди добавляются нейтральные атомы, а из фазы цинка, наоборот, удаляются нейтральные атомы.

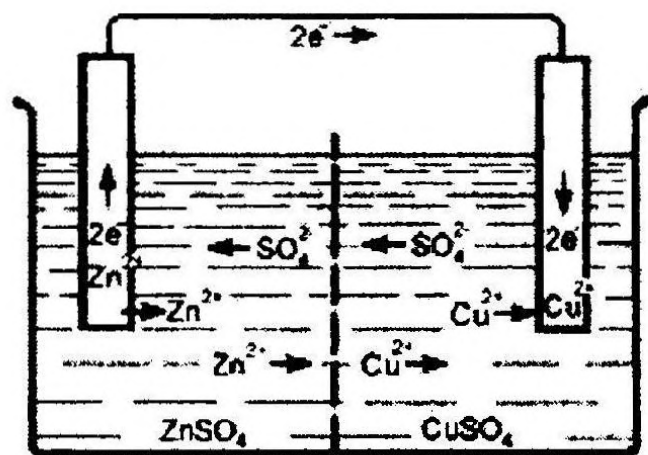


Рис. 4.1. Схема гальванического элемента с мембраной, составленного из цинкового анода в растворе ZnSO_4 и медного катода в растворе CuSO_4

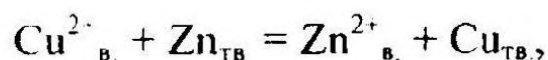
Но если разделить полуреакции в пространстве, например, мембраной, не пропускающей катионы, но «прозрачной» для анионов (полупроницаемой перегородкой), и соединить цинк и медь электрическим проводником, как показано на рис. 4.1, то происходит следующее.

Окисляющийся цинк уходит из фазы в виде катионов, оставляя в металле избыточные электроны. На цинке возникает отрицательный заряд и соответствующий электрический потенциал E_2 . Цинк можно назвать отрицательно заряженным электродом, или **катодом**. В другой половине сосуда для перехода катионов меди в фазу металла, наоборот, требуются электроны. На меди возникает положительный заряд и потенциал E_1 . Медь – положительно заряженный электрод, **анод**. Вследствие возникающей разности потенциалов ΔE в замкнутой цепи возникает ток – электроны двигаются преимущественно от цинка к меди. Разность потенциалов ΔE называют ещё **электродвижущей силой (ЭДС)**, она измеряется в вольтах (В, V). При вычислении разности потенциалов всегда из потенциала катодной полуреакции (восстановления окислителя, *Ox*) вычитают потенциал анодной (окисления восстановителя, *Red*): $\Delta E = E_k - E_a = E_{Ox} - E_{Red}$. В нашем примере $\Delta E = E_1 - E_2$.

Электронейтральность раствора обеспечивается движением ионов через мембрану. Вследствие протекания полуреакций окисления и восстановления в растворе $ZnSO_4$ возникает избыток, а в растворе $CuSO_4$ недостаток положительных зарядов. Для компенсации сульфат-ионы мигрируют через мембрану из раствора $CuSO_4$ в раствор $ZnSO_4$, как схематически показано на рис. 4.1.

Такое устройство было изобретено Л. Гальвани в 1780 г. и в его честь названо гальваническим элементом. Это частный случай **химических источников тока (ХИТ)**, преобразующих энергию ОВР в электрическую энергию. **Гальванический элемент** – химический источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается в результате прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции. В состав гальванического элемента входят два электрода: на катоде происходит полуреакция восстановления окислителя; на аноде – полуреакция окисления восстановителя.

В итоге работы гальванического элемента происходит не только ОВР



но и увеличение концентрации ZnSO_4 и уменьшение концентрации CuSO_4 . По мере протекания ОВР потенциалы электродов выравниваются, их разность уменьшается. При достижении равновесия $\Delta E = 0$. Таким образом, гальванические элементы могут использоваться для преобразования энергии ОВР в электрическую **одноназово**, и по мере протекания ОВ-процесса вследствие уменьшения ΔE вырабатываемый ток будет уменьшаться (если нагрузка постоянна) и в конце концов прекратится.

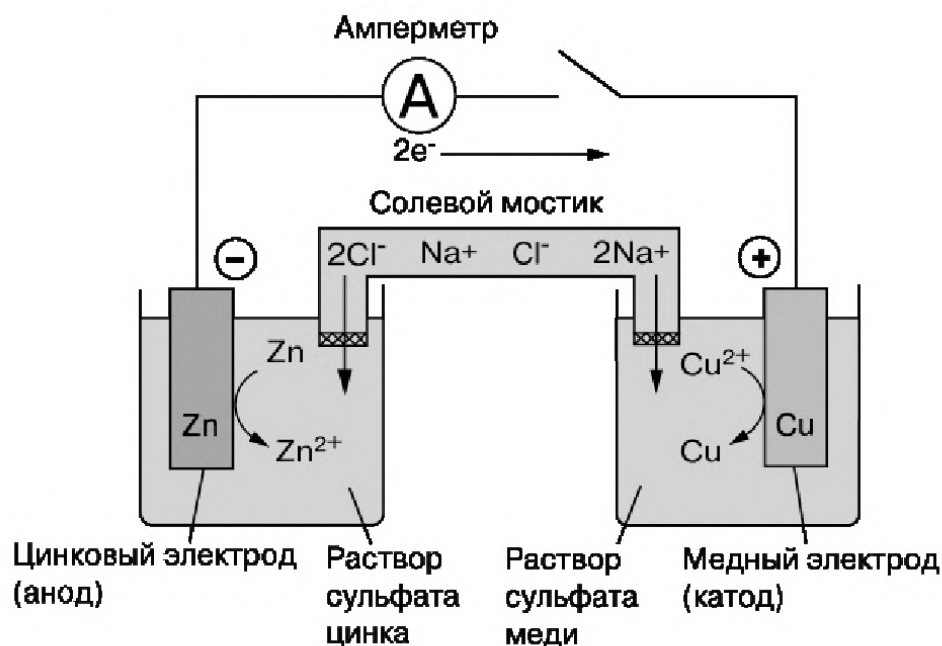


Рис. 4.2. Схема гальванического элемента с солевым мостиком, содержащим NaCl , составленного из цинкового анода в растворе ZnSO_4 и медного катода в растворе CuSO_4

Гальванические элементы как конкретные технические устройства могут быть выполнены самым различным образом (некоторые примеры приведены в *разделе 4.3.8*). В частности, вместо мембран часто используют солевые мостики*, заполненные раствором электролита (KCl , NaCl и т. п.) в пористой среде, по которым катионы (K^+ , Na^+) перемещаются в катодное пространство, а анионы (Cl^- и т. п.) – в анодное (рис. 4.2).

Принципиальными условиями для работы гальванического элемента являются:

* Другое название – электролитический ключ.

1) разделение протекания полуреакций окисления и восстановления в пространстве;

2) замыкание цепи как для потока электронов, так и для противотока ионов.

Разумеется, для протекания самой ОВР должны быть выполнены все термодинамические условия, т. е. в случае самопроизвольного изобарно-изотермического процесса $\Delta_r G < 0$. Важный и интересный вопрос: можно ли определить величину энергии, которую способен выработать гальванический элемент и как это сделать?

4.3.2. Разность электродных потенциалов и энергия Гиббса

Работа по переносу 1 моля электронов равна $F\Delta E$, где F – постоянная Фарадея, равная заряду 1 моля электронов; $F = eN_A$, где e – заряд электрона, N_A – число Авогадро; $F = 96\,500$ Кл/моль. При равновесном протекании ОВР в гальваническом элементе (бесконечно малом токе) ΔE равно равновесной разности потенциалов, а работа $F\Delta E$ является полезной работой процесса. Если процесс изобарно-изотермический, то из объединения первого и второго начал термодинамики $F\Delta E = -\Delta G$ в расчёте на 1 моль передаваемых восстановителем окислителю электронов. Если при ОВР переносится n электронов, то

$$\Delta G = -nF\Delta E.$$

Это важнейшее выражение, связывающее химический феномен, ОВР, с электрическим.

4.3.3. Разность электродных потенциалов и ОВР

Замечательно, что приведённое выражение распространяется не только на ОВР, протекающие в гальванических элементах, но и на любые способы проведения ОВР. Ведь результат ОВР не меняется от способа её проведения – получим мы медь и соль цинка из цинка и соли меди в гальваническом элементе или поместив цинковую пластину в раствор соли меди (единственное отличие – в первом варианте мы получаем бонус в виде полезной электрической энергии, во втором она диссипирует в тепло). Такая связь между электрической характеристикой, ΔE , которую можно считать функцией состояния системы, и термодинамической функцией $\Delta_r G$, даёт возможность использовать такие удобные (так как они относительно

легко измеримы) параметры, как электродные потенциалы E и их разность ΔE для описания термодинамики ОВР.

Поэтому далее мы будем обозначать ЭДС для соответствующей ОВР с индексом r , как это принято для таких термодинамических функций, как энтальпия реакции $\Delta_r H$ и энергия Гиббса реакции $\Delta_r G$, а именно $\Delta_r E$: $\Delta_r G = -nF\Delta_r E$.

Напомним, что индекс r относится к уравнению реакции, т. е. конкретным стехиометрическим коэффициентам, поэтому, например, при удвоении коэффициентов $\Delta_r G_2 = 2\Delta_r G_1$. Однако легко показать (сделайте это сами), что при изменении стехиометрических коэффициентов ОВР величины $\Delta_r E$ не изменяются – причина состоит в нормировке на один электрон ($\Delta_r G$ и $\Delta_r E$ связаны через количество переносимых в ОВР электронов n).

Величины электродных потенциалов в общем зависят от температуры и концентраций участников полуреакции (конкретнее об этом в следующих разделах). Чтобы количественно сравнивать величины E для разных полуреакций между собой (при одинаковой T), следует исключить зависимость от концентрации и установить начало отсчёта.

Первое делается так же, как для энергии Гиббса реакции и других термодинамических функций: вводится понятие *стандартного электродного потенциала* E° – это величина E для стандартных состояний всех участников полуреакции.

За начало отсчёта принят *стандартный водородный электрод*, т. е. полуреакция



при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л (т. е. при $pH = 0$) и $p(\text{H}_2) = 1$ бар ≈ 1 атм.

Величина стандартного электродного потенциала этой полуреакции принята за 0. Записывается так: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$.

Предоставляем читателям самостоятельно убедиться, что величины E° не зависят от стехиометрических коэффициентов полуреакции: и для полуреакции $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ и для $0,5\text{Cu}^{2+} + e = 0,5\text{Cu}$ величина $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ одинакова и равна 0,34 В (подсказка – воспользуйтесь уравнением, связывающим E° и $\Delta_r G^\circ$).

* Напомним, что стандартные состояния растворённых веществ – в виде идеального раствора при концентрации 1 моль/л, газов – в виде идеального газа при парциальном давлении 1 атм.

Аналогично стандартному электродному потенциалу E° для полуреакций вводится понятие **стандартной разности электродных потенциалов (или стандартной ЭДС) $\Delta_r E^\circ$** – это разность стандартных электродных потенциалов составляющих ОВР полуреакций,

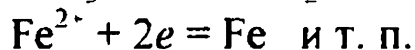
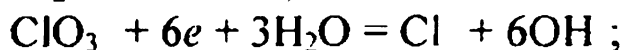
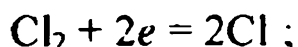
$$\Delta_r E^\circ = E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}}.$$

Почему вычитается именно потенциал восстановителя (анодный) из потенциала окислителя (катодного), разъяснено ниже, в разд. 4.3.4.

Поскольку $\Delta_r G = -nF\Delta_r E$, то и $\Delta_r G^\circ = -nF\Delta_r E^\circ$.

4.3.4. Представление стандартных электродных потенциалов в виде таблицы

В справочных таблицах и базах данных принято записывать все полуреакции **в катодной форме**, т. е. для **восстановления окислителя**, чтобы электроны находились в левой части уравнения с положительным стехиометрическим коэффициентом:



Поэтому для вычисления разности электродных потенциалов из величины потенциала окислителя вычитается потенциал восстановителя. ОВР реакция возможна, если разность электродных потенциалов $\Delta_r E > 0$. Величины электродных потенциалов, E , и ЭДС, $\Delta_r E$, зависят от концентрации, в отличие от стандартных потенциалов, E° , и стандартной ЭДС, $\Delta_r E^\circ$. Знак «°» означает стандартное состояние (концентрацию растворенных веществ 1 моль/л в идеальном растворе и парциальное давление 1 бар $\approx$ 1 атм для газообразных веществ). В общем случае $\Delta_r E \neq \Delta_r E^\circ$, связь между ними задаётся уравнением Нёрнста; $\Delta_r E = \Delta_r E^\circ$ только при всех концентрациях растворённых веществ по 1 моль/л и давлениях газообразных 1 атм.

4.3.5. Уравнение Нёрнста

Зависимость электродного потенциала от концентраций всех участников электродного процесса (полуреакции восстановления или окисления) и разности потенциалов в гальваническом элементе от концентраций всех участников ОВР задаётся уравнением Нёрн-

ста. Это уравнение является следствием уравнения изотермы химического процесса и связи между энергией Гиббса и ЭДС (ΔE).

Напомним уравнение изотермы химического процесса:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi,$$

где $\Delta_r G$ – энергия и $\Delta_r G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса процесса соответственно, Π – произведение реакции, включающее равновесные концентрации всех компонентов в фазе переменного состава в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Уравнение изотермы показывает, что энергия Гиббса реакции складывается из двух слагаемых: первое, $\Delta_r G^\circ$, не зависит от концентраций; второе, $RT \ln \Pi$, определяет зависимость энергии Гиббса от концентраций. Это уравнение справедливо для любых равновесных процессов, описываемых стехиометрическими уравнениями. Например, для полуреакции восстановления окислителя (катодный процесс)

$$\Delta_r G_{Ox} = \Delta_r G^\circ_{Ox} + RT \ln \Pi_{Ox},$$

а для полуреакции окисления восстановителя (анодный процесс)

$$\Delta_r G_{Red} = \Delta_r G^\circ_{Red} + RT \ln \Pi_{Red}.$$

Так как суммарная ОВР получается **вычитанием** анодного процесса из катодного *, то для полной ОВР

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{Ox} - \Delta_r G^\circ_{Red} + (RT) \ln (\Pi_{Ox} / \Pi_{Red}).$$

С другой стороны, для любых ОВР и полуреакций энергия Гиббса связана электродными потенциалами через множитель $-nF$:

для катодной полуреакции (восстановления окислителя)

$$\Delta_r G_{Ox} = -n_1 F E_{Ox};$$

n_1 – количество принимаемых окислителем электронов;

для анодной полуреакции (окисления восстановителя)

$$\Delta_r G_{Red} = -n_2 F E_{Red};$$

n_2 – количество отдаваемых восстановителем электронов.

Для суммарной ОВР

$$\Delta_r G = -n F \Delta_r E;$$

n – количество переносимых при ОВР (принимаемых окислителем и отдаваемых восстановителем электронов).

Поделив обе части уравнения на $-nF$,

* Принято записывать любые полуреакции в катодной форме, т. е. $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$; $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$. Для реакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ $\Delta_r E^\circ = E^\circ_{Ox} - E^\circ_{Red} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$.

$\Delta_r G / (-nF) = \Delta_r G^\circ_{Ox} / (-nF) - \Delta_r G^\circ_{Red} / (-nF) + [RT / (-nF)] \ln(\Pi_{Ox} / \Pi_{Red})$
 получим **уравнение Нёрнста**:

$$\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (RT/nF) \ln(\Pi_{Ox} / \Pi_{Red}),$$

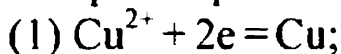
где Π_{Ox} и Π_{Red} – произведения реакции для электродных полупроцессов, катодного (восстановления окислителя Ox) и анодного (окисления восстановителя Red , соответственно).

Для $T=298$ К часто используют выражение с десятичным логарифмом вместо натурального:

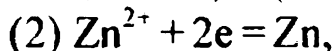
$$\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (0,059/n) \lg(\Pi_{Ox} / \Pi_{Red})^*.$$

Отметим, что первое выражение более общее, оно применимо для любой температуры, второе применимо только при $T = 298$ К. Разумеется, величины стандартных электродных потенциалов E° зависят от температуры, и существенно. Обычно в распространённых справочных изданиях приводятся только значения стандартных электродных потенциалов E_{298}° для стандартных условий, т. е. для $T = 298$ К. Если отсутствуют упоминания о температуре, то по умолчанию её принимают равной 298 К.

Покажем применение уравнения Нёрнста на конкретном примере. Рассчитаем величины электродных потенциалов и ЭДС гальванического элемента, составленного из медной пластинки, помещённой в 0,01 М раствор соли меди и цинковой в 0,1 М растворе соли цинка.



$$E_1 = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + (RT/2F) \ln 0,01 = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + (0,059/2) \lg 0,01 = 0,28 \text{ В};$$



$$E_2 = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + (RT/2F) \ln 0,1 = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + (0,059/2) \lg 0,1 = -0,79 \text{ В}.$$

$$\Delta_r E = E_{Ox} - E_{Red} = E_1 - E_2 = 0,28 - (-0,79 \text{ В}) = 1,07 \text{ В}.$$

Вычисленная величина отличается от стандартной ЭДС $\Delta_r E^\circ = 1,10$ В незначительно, на 0,03 В. Но для некоторых других Ox/Red пар отклонения значительнее, а в некоторых случаях, когда величина $\Delta_r E^\circ$ невелика, не более 0,1–0,2 В по модулю, изменения концентраций могут даже обратить протекание ОВР в гальваническом элементе – катод станет анодом, и наоборот. Убедитесь в этом сами, рассмотрев, например, процесс $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$.

* $(8,31 \times 298 \times \ln 10) / 96\,500 = 0,059$.

4.3.6. Концентрационный гальванический элемент

Возможно составить гальванический элемент, в котором на электродах будет протекать одна и та же реакция (разумеется, в разных направлениях), если концентрации в катодном и анодном пространстве будут различны. Такие гальванические элементы называются **концентрационными**. Например, если у первого электрода концентрация соли меди 1 моль/л, а у второго 0,01 моль/л, то $\Delta E = (0,059/2) \lg(1/0,01) = 0,059$ В – величина небольшая, но вполне измеримая.

На принципе работы концентрационного элемента устроены приборы для измерения pH растворов – pH -метры. На специальном (платиновом, стеклянном и других конструкций) электроде протекает полуреакция восстановления ионов водорода:

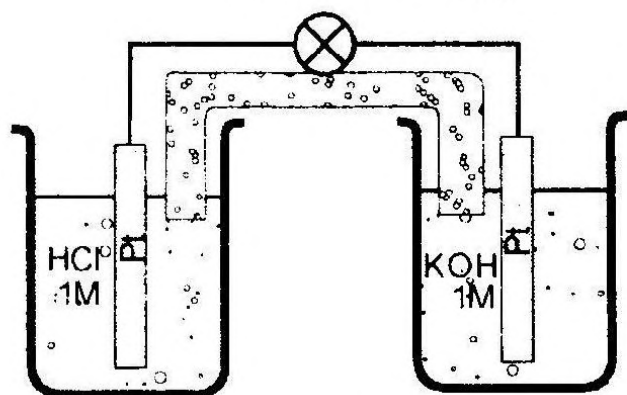
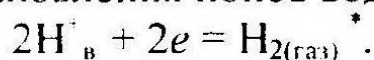


Рис. 4.3. Схема устройства водородного концентрационного элемента

Именно величина потенциала стандартного водородного электрода при $T = 298$ К принята равной 0, и от неё отсчитываются все остальные потенциалы. На рис. 4.3 приведена схема водородного концентрационного элемента, в котором один из электродов помещён в раствор соляной кислоты, а второй в щёлочь. Если концентрация отлична от стандартной, на водородном электроде возникает потенциал, который и измеряют. Величина потенциала связана с концентрацией H^+ и величиной pH уравнением Нёрнста:

* В растворе щелочи уравнение процесса $H_2O_{ж} + 2e = H_{2(газ)} + 2OH^-$, но можно использовать и уравнение $2H^+_{в} + 2e = H_{2(газ)}$. Тогда $[H^+]_1 = 1$, а $[H^+]_2 = 10^{-14}$ моль/л, и ЭДС изображённого на рис. 4.3 элемента равна $0,059 \lg([H^+]_1/[H^+]_2) = 0,826$ В.

$$E = E^{\circ} + (0,059/2) \lg([H^+]^2/p(H_2)) = 0,059 \lg[H^+] = -0,059 pH.$$

Здесь подразумевается, что $p(H_2) \approx 1$ атм.

4.3.7. Электролиз

Электролиз – это ОВР, протекающие вследствие действия электрического тока на электродах, при этом на катоде происходит восстановительная, а на аноде окислительная полуреакция*. Электролиз – это процесс, обратный процессу в гальваническом элементе. Если в гальваническом элементе вследствие разделения полуреакций в пространстве при самопроизвольном протекании ОВР на электродах возникает разность электрических потенциалов, что даёт возможность получить электрический ток при замыкании цепи, то при электролизе, наоборот, ток вызывает раздельное протекание полуреакций на электродах и в целом – ОВР.

Процессы электролиза широко применяются не только для зарядки аккумуляторов различных бытовых устройств, но и в лабораторной практике и для производства многих веществ – ряда металлов, хлора и т. п. Электролиз возможен для электролитов – в растворах или расплавах (последние выходят за рамки тематики пособия).

Рассмотрим пример электролиза водного раствора NaCl – так получают в промышленности хлор. Какие процессы происходят на пространственно разделённых (это непременно условие!) электродах? Казалось бы, на катоде должен восстанавливаться Na^+ с выделением металла, а на аноде Cl^- окисляться до Cl_2 ? Так действительно происходит в расплаве NaCl. Но в водном растворе имеется вода, и возможна полуреакция



Её стандартный потенциал намного выше, чем $E^{\circ}(Na^+/Na) = -2,71 \text{ В}$, поэтому реально протекает именно восстановление водорода, а не натрия (собственно, это можно было увидеть из ряда напряжений металлов, где Na располагается левее водорода).

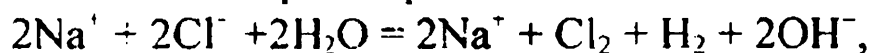
Анодный процесс, $2Cl^- - 2e = Cl_2$, $E^{\circ}(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ В}$.

Эта полуреакция конкурирует в водных растворах с окислением воды до кислорода, $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$, $E^{\circ}(O_2/OH^-) = 0,40 \text{ В}$.

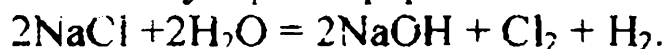
* Полезное мнемоническое правило: на аноде анионы окисляются – все слова начинаются с гласных; на катоде катионы восстанавливаются – с согласных.

Поскольку $1,36 > 0,40$, то на аноде в первую очередь будет окисляться хлор, а не кислород.

Сложив полуреакции, получим полное уравнение ОВР при электролизе водного раствора NaCl:



или в молекулярной форме



Для этой ОВР $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}} = -0,823 - 1,36 = -2,183 \text{ В} < 0$ – самопроизвольное протекание (для стандартных состояний) запрещено, и протекает она исключительно за счёт подвода к реагирующей системе внешней электрической энергии.

Заметим, что кроме хлора образуется ещё два полезных продукта – водород и гидроксид натрия.

Масса m вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду $Q = I \cdot t$, прошедшему через электролит:

$$m = k \cdot I \cdot t,$$

если через электролит пропускается в течение времени t постоянный ток I . Коэффициент пропорциональности k называется **электрохимическим эквивалентом вещества**. Он численно равен массе вещества, выделившегося при прохождении через электролит единичного электрического заряда, и зависит от химической природы вещества: $k = M/zF$, где M – молекулярная масса, z – количество переносимых электронов (в частном случае выделения металла – заряд катиона), F – постоянная Фарадея. В итоге выражение закона Фарадея

$$m = I \cdot t \cdot M/Fz,$$

или в молях n

$$n = I \cdot t/Fz.$$

4.3.8. Химические источники тока

Химические источники тока (ХИТ) – устройства, преобразующие энергию ОВР в электрическую энергию, подразделяются на три типа: *гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы*.

Как уже говорилось выше, *гальванические элементы* – **одноразовые ХИТ** (ещё их называют *первичными гальваническими элементами*). Для возобновления их работы требуется добавить реа-

генты / убрать продукты реакции, возобновить, если требуется, материал самих электродов. Некоторые конструкции используемых гальванических элементов приведены на рис. 4.4 и 4.5.



Рис. 4.4. Устройство марганец-цинкового гальванического элемента

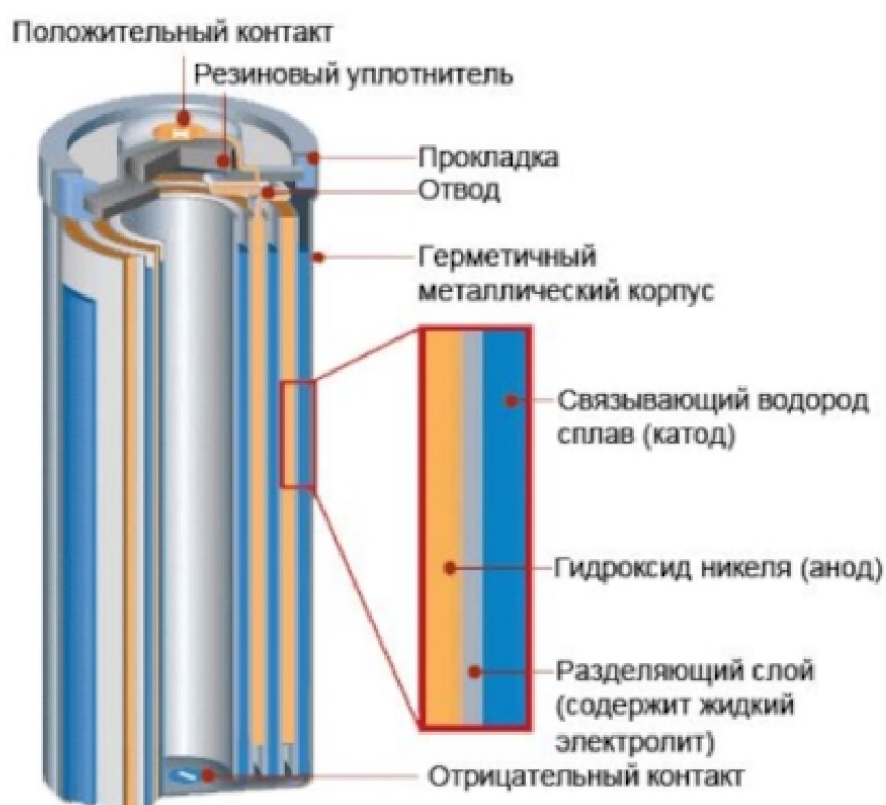


Рис. 4.5. Устройство водородно-никелевого гальванического элемента

В современных реальных гальванических элементах * величина ЭДС варьируется от 1,5 (марганец – цинковые, никель – кадмиевые и др.) до 4 В (литий – ионные).

* В быту называют *батарейками*.

4.3.8.1. Аккумуляторы

ЭДС первичных гальванических элементов по ходу их работы падает и при достижении равновесия становится равным 0 (раздел 4.3.1), что ограничивает их применение. Но давно создан и широко применяется другой тип ХИТ – **аккумуляторы**. Знакомые всем **батарейки** – это и есть разновидность гальванических элементов, а **аккумуляторы** различных типов и размеров – **гальванические элементы с возможностью их многократного использования, т. е. проведения циклов разряда ↔ заряда**. Разряда – самопроизвольное протекание ОВР, химическая энергия которой преобразуется в полезную работу устройства, работающего от аккумулятора; заряда – принудительное проведение за счёт электрической энергии от электросети обратной ОВР (**электролиза**), и запасание таким образом химической энергии для новой разрядки. Способов преобразования энергии электрического тока в полезную работу известно много, что даёт возможность использовать гальванические элементы (точнее, принцип их работы) в качестве источников тока для различных устройств.

Наиболее распространённый тип аккумулятора – автомобильные свинцовые кислотные. Элемент свинцово-кислотного аккумулятора состоит из электродов (положительных и отрицательных) и разделительных пористых пластин (изготовленных из материала, не взаимодействующего с кислотой), препятствующих замыканию электродов (сепараторов), которые погружены в электролит, раствор серной кислоты с плотностью 1,23 г/мл. Электроды представляют собой плоские решётки из металлического свинца. В эти решётки запрессованы порошки диоксида свинца (PbO_2) – в анодных пластинах и металлического свинца – в катодных пластинах. Применение порошков увеличивает поверхность раздела электролит – твёрдое вещество, и тем самым увеличивает плотность тока (электрическую ёмкость аккумулятора).

Электродные полуреакции:

$\text{PbO}_2 + 2e + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ – на катоде, $E^\circ_{\text{ox}} = 1,68 \text{ В}$;

$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + 2\text{SO}_4^{2-}$ – на аноде, $E^\circ_{\text{red}} = -0,36 \text{ В}$

(записано, как принято, в катодной форме; реально при разрядке протекает обратный процесс, $\text{Pb} + 2\text{SO}_4^{2-} - 2e = \text{PbSO}_4$).

Здесь используется то, что сульфат свинца(+2) – труднорастворимое соединение, $K_{\text{л}} = 10^{-8}$, поэтому стандартный потенциал восстановления $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,36 \text{ В}$ отличается от потенциала Pb^{2+} , $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ В}$.

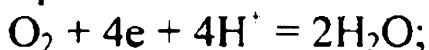
Стандартная ЭДС $\Delta E^\circ = 1,68 - (-0,36 \text{ В}) = 2,04 \text{ В}$, но так как концентрация серной кислоты в электролите примерно 30 % мас., что выше, чем 1 моль/л, то и величина ЭДС несколько выше. Естественно, для получения более высокого напряжения в сети автомобиля единичные гальванические элементы соединяются должным образом по 6 или 12, чтобы получать 12 или 24 В.

При работе аккумулятора (разрядке) на катоде расходуется диоксид свинца и серная кислота и образуется сульфат свинца(+2), на аноде расходуется сульфат свинца и выделяется металлический свинец. Таким образом, вследствие расхода компонентов, прежде всего – уменьшения концентрации кислоты, ЭДС элемента уменьшается. При достижении некоторой критически малой величины ЭДС требуется перезарядка аккумулятора и доливка кислоты.

Зарядка аккумулятора с точки зрения химии – процесс электролиза. При этом вследствие затраты энергии от внешней электрической сети происходят обратные химические процессы – электрический ток окисляет PbSO_4 до PbO_2 на первом электроде и восстанавливает PbSO_4 до Pb на втором – и элемент снова готов к работе.

4.3.8.2. Топливные элементы

Ещё один тип ХИТ – топливные элементы, в которых происходит непрерывная подача окислителя и восстановителя в рабочие пространства электродов, и таким образом обеспечивается непрерывное поддержание необходимой величины ЭДС. В последние 20–25 лет идёт интенсивная исследовательская и технологическая работа по созданию экономичных и экологичных водородных топливных элементов. В водородном элементе (рис. 4.6 и 4.7) на катоде восстанавливается кислород



на аноде окисляется водород



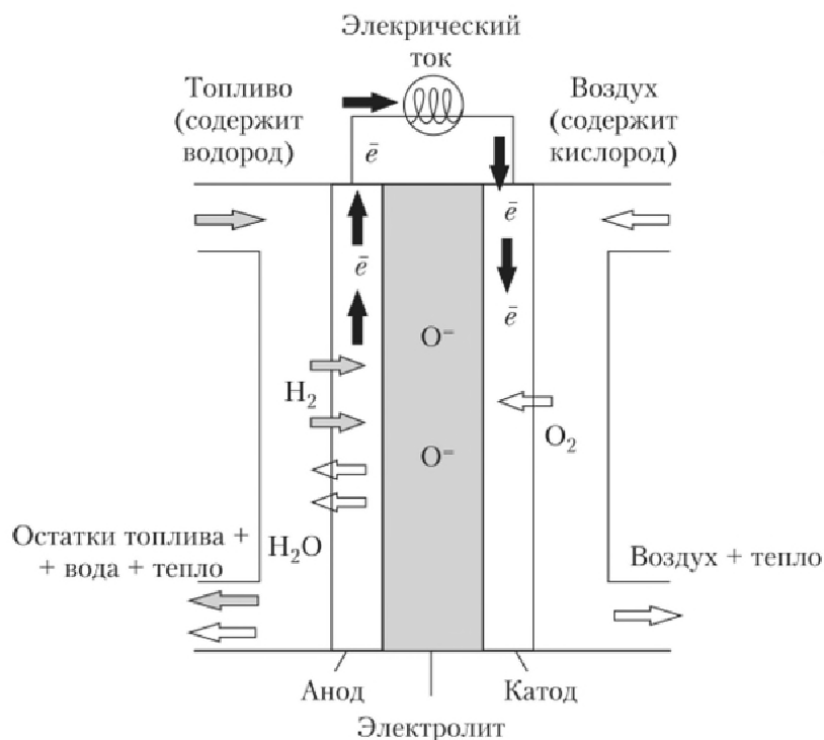


Рис. 4.6. Схема водородного топливного элемента

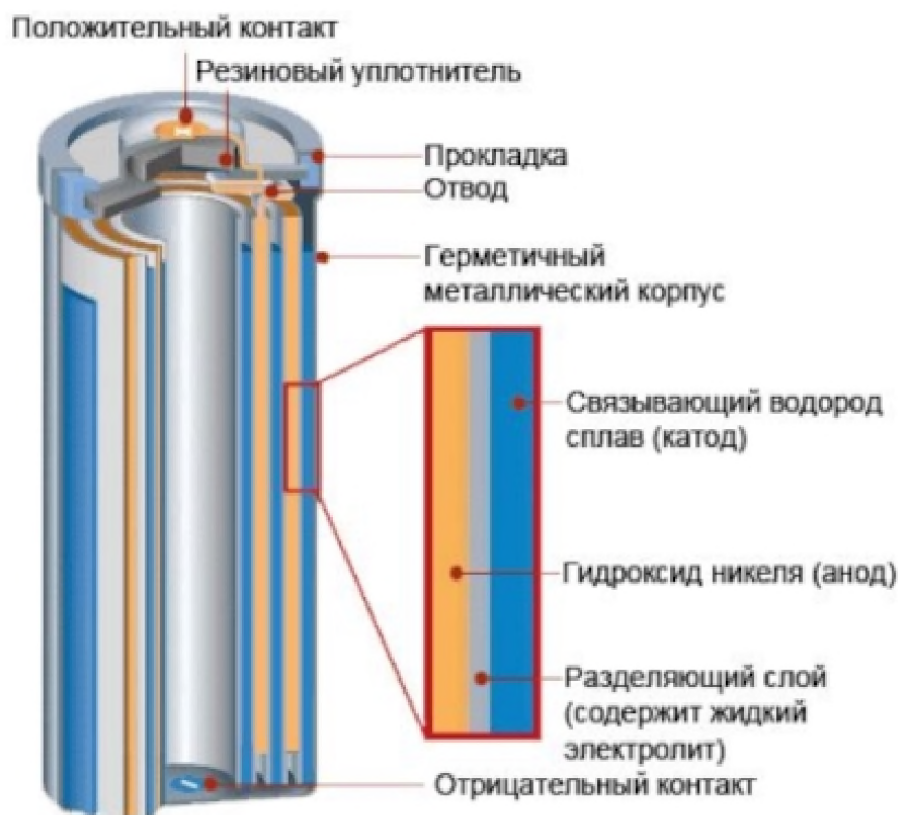


Рис. 4.7. Устройство водородного топливного элемента

Однако широкого распространения такие ХИТ пока не получили – прежде всего по причине отсутствия в природе сколько-нибудь значительных количеств свободного водорода(0).

4.4. Применение электродных потенциалов для оценки направления ОВР

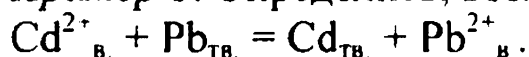
Определение возможного направления протекания ОВР основано на первых принципах (началах) термодинамики: самопроизвольные изобарно-изотермические процессы разрешены, если $\Delta_r G < 0^*$. Эквивалентный критерий: $K > 1$. Так как для ОВР $\Delta_r G = -nF\Delta_r E$, то для них добавляется ещё один критерий: **ОВР разрешены, если $\Delta_r E > 0$.**

4.4.1. Направление протекания ОВР для стандартных состояний

Наиболее просто оценить разрешённое направление протекания ОВР для стандартных состояний** всех участников реакции. Для этого достаточно определить знак стандартной ЭДС (разности стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя), которые известны для большого количества веществ и сведены в справочники и базы данных.

Рассмотрим два примера определения направления ОВР для стандартных состояний.

Пример 1. Определить, возможна ли ОВР



Из справочных данных величины стандартных электродных потенциалов $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ В}$. Окислитель здесь по условию задачи – из вида приведённого уравнения ОВР – Cd^{2+} . Стандартная разность потенциалов $\Delta_r E^\circ = (-0,40) - (-0,13) = -0,27 \text{ В} < 0$ – следовательно, такая реакция запрещена для стандартных состояний, разрешена обратная ОВР, окисление кадмия 1 М раствором солей свинца(+2).

Пример 2. Определить, возможно ли окисление железом(+3) иодида до иода(0) и бромида до брома(0), если $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}$.

* Подчеркнём – именно $\Delta_r G$! Если $\Delta_r G^\circ < 0$, то разрешена реакция для стандартных состояний всех участников реакции.

** Не путайте стандартные состояния компонентов (концентрации 1 моль/л для растворённых веществ в состоянии идеального раствора, парциальное давление 1 бар $\approx$ 1 атм для газообразных веществ в состоянии идеального газа) и стандартные условия (298 К, 1 атм).

Для реакции $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$ $\Delta_r E^\circ = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В} > 0$ – следовательно, эта реакция разрешена для стандартных (т. е. одно-молярных) концентраций всех компонентов. Однако подобное окисление бромида до брома для стандартных состояний запрещено:

$$\Delta_r E^\circ = 0,77 - 1,09 = -0,32 \text{ В} < 0.$$

При использовании величины $\Delta_r E^\circ$ в качестве критерия для оценки возможности протекания ОВР часто не делают оговорки, что такая оценка справедлива только для *стандартных* состояний всех участников реакции. Для многих ОВР $\Delta_r E^\circ \sim 1 \text{ В}$, и в таких случаях изменение концентраций участников ОВР (кроме случаев влияния *pH*, рассмотренных в *разд. 4.6.5*) меняют $\Delta_r E$ незначительно, и корректно оценивать разрешённое направление реакции по $\Delta_r E^\circ$, без использования уравнения Нёрнста. Если же $\Delta_r E^\circ \sim 0,1 \text{ В}$, то изменение концентраций может обратить направление ОВР, и без использования уравнения Нёрнста обойтись нельзя.

4.4.2. Направление протекания ОВР для произвольных концентраций

Общий критерий равновесия для изобарно-изотермических процессов – $\Delta_r G = 0$; при $\Delta_r G < 0$ разрешены прямые процессы, при $\Delta_r G > 0$ обратные. Для ОВР прямые процессы разрешены при $\Delta_r E > 0$. Величина $\Delta_r E$ для произвольных концентраций участников ОВР легко определяется из справочных стандартных потенциалов E° с помощью уравнения Нёрнста (см. *разд. 4.3.5*):

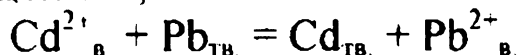
$$\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (RT/nF) \ln(\Pi_{\text{Ox}}/\Pi_{\text{Red}}),$$

или для $T = 298 \text{ К}$ через десятичные логарифмы

$$\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (0,059/n) \lg(\Pi_{\text{Ox}}/\Pi_{\text{Red}}).$$

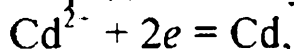
Рассмотрим определения направления ОВР для произвольных концентраций на нескольких примерах.

Пример 1. Определить, возможна ли ОВР



при $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4} \text{ моль/л}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 2 \text{ моль/л}$.

Определим из уравнения Нёрнста потенциалы полуреакций:



$$E_{\text{Ox}} = E_{\text{Ox}}^\circ + (0,059/n) \lg(2/1) = -0,40 + (0,059/2) \lg 2 = -0,39 \text{ В}.$$

$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$ – обратите внимание, все полуреакции пишем в **катодной** форме!

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red}}^\circ + (0,059/n) \lg(10^{-4}/1) = -0,13 + (0,059/2) \lg 10^{-4} = -0,25 \text{ В}.$$

Разность потенциалов $\Delta_r E = E_{ox} - E_{red} = -0,14 \text{ В} < 0$ – следовательно, прямая реакция запрещена, разрешена обратная.

Можно не вычислять по отдельности величины потенциалов для полуреакций и сразу применить уравнение Нёрнста к уравнению реакции ОВР:

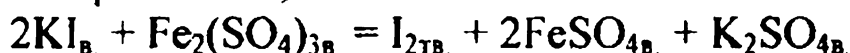
$$\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (0,059/n) \lg([Cd^{2+}]/[Pb^{2+}]) = \\ = (-0,40) - (-0,13) + (0,059/2) \lg(2/10^{-4}) = -0,27 + 0,13 = -0,14 \text{ В.}$$

Естественно, что результат получился тем же самым.

Пример 2. Определить, при каком соотношении концентраций $[Cd^{2+}]/[Pb^{2+}]$ возможна реакция $Cd_{\text{в.}}^{2+} + Pb_{\text{тв.}} = Cd_{\text{тв.}} + Pb_{\text{в.}}^{2+}$?

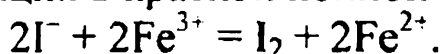
Из уравнения Нёрнста $\lg([Cd^{2+}]/[Pb^{2+}]) = [n (\Delta_r E - \Delta_r E^\circ)] / 0,059 = 2 \cdot 0,13 / 0,059 = 4,41$ и $[Cd^{2+}]/[Pb^{2+}] = 25\,500$. Отметим, что реально создать такую разность концентраций можно только в том случае, если концентрация свинца будет низкой, менее $\sim 10^{-4}$ моль/л.

Пример 3. Определить, возможна ли ОВР



при следующих концентрациях, в моль/л: $[Fe_2(SO_4)_3] = 0,5$; $[KI] = 0,1$; $[FeSO_4] = 0,01$; I_2 – в избытке.

Все четыре соли в уравнении реакции – сильные электролиты, так что уравнение реакции в краткой ионной форме выглядит так:



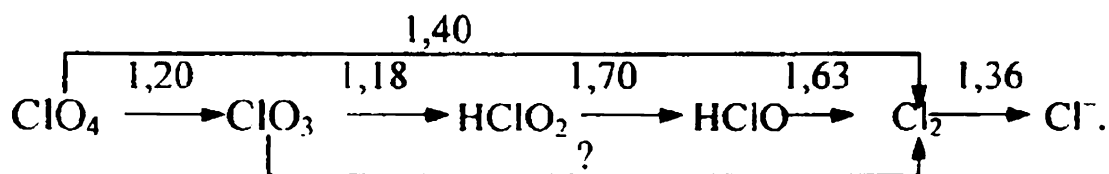
Уравнение Нёрнста для этой реакции

$$\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (0,059/n) \lg([I^-]^2 [Fe^{2+}]^2 / [Fe^{3+}]^2) = 0,23 + (0,059/2) \lg(0,1^2 \cdot 0,01^2 / 1^2) = \\ = 0,23 + 0,06 = 0,29 \text{ В} > 0 \text{ – следовательно, разрешено прямое направление ОВР при указанных выше концентрациях компонентов.}$$

4.4.3. Использование диаграмм Латимера для определения направления протекания ОВР

Более компактная по сравнению с уравнениями полуреакций форма представления стандартных электродных потенциалов – *диаграмма Латимера* (У. Латимер, 1953, США), представляющая собой величины потенциалов, вписанные между формами элемента в разных степенях окисления. Например, для соединений хлора в кислой среде ($pH = 0$)

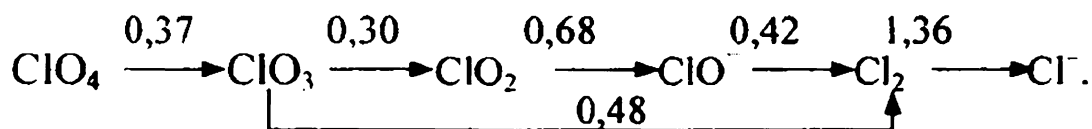
* $[Fe_2(SO_4)_3] = 0,5$ моль/л соответствует $[Fe^{3+}] = 1$ моль/л.



Число 1,20 между ClO_4^- и ClO_3^- означает, что $E^\circ \text{ClO}_4^- / (\text{ClO}_3^-) = 1,20 \text{ В}$, т. е. для полуреакции $\text{ClO}_4^- + 2e + 2\text{H}^+ = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,20 \text{ В}$. Здесь соблюдены правила записи форм, принятой для уравнений в ионной форме: $\text{Cl}(+7)$, $\text{Cl}(+5)$ и (Cl^-) приведены в кислой среде в форме соответствующих ионов (перхлората, хлората и хлорида), так как соответствующие кислоты – сильные. Наоборот, для $\text{Cl}(+1)$ приведена кислота, HClO , так как она слабая и существует в основном в недиссоциированной форме.

Особенно удобно использовать диаграммы Латимера для определения возможности диспропорционирования. Как правило, величины потенциалов слева направо (с уменьшением степени окисления) уменьшаются. Нарушение этого порядка говорит о наличии неустойчивой формы, для которой разрешено диспропорционирование при стандартных состояниях. На приведённой диаграмме такая форма хлора в кислой среде – HClO_2 : число справа больше числа слева, $1,70 > 1,18$; следовательно, HClO_2 может диспропорционировать на HClO_3 и HClO (разрешены и другие маршруты диспропорционирования, но на приведённой диаграмме не указаны соответствующие потенциалы).

Ниже приведена диаграмма Латимера для форм хлора в щелочной среде ($pH = 14$).



Для ClO_2^- и Cl_2 числа справа больше чисел слева – из этого следует, что ClO_2^- и хлор в щелочной среде могут диспропорционировать (для стандартных состояний компонентов). Докажем это для Cl_2 .

Реакция диспропорционирования хлора до Cl^- и ClO^- :



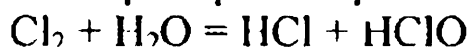
Она складывается из полуреакций

- 1) $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$ – Cl_2 как окислитель;
- 2) $2\text{ClO}^- + 2e + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$ – Cl_2 как восстановитель.

$\Delta E^\circ = E^\circ_{ox} - E^\circ_{red} = 1,36 - 0,42 = 0,94 \text{ В} > 0$ – следовательно, действительно диспропорционирование хлора до $\text{Cl}(-1)$ и $\text{Cl}(+1)$ в щелочной среде разрешено.

Для Cl_2 разрешено и диспропорционирование до Cl и ClO_3 , так как число справа (1,36) больше числа слева (0,48). Какой именно процесс будет протекать реально (или оба параллельно) зависит от кинетических факторов.

Из диаграммы Латимера хлора для кислой среды, приведенной в начале этого раздела, видно, что потенциал справа 1,36 В меньше, чем потенциал справа 1,63 В. Следовательно, в кислой среде реакция диспропорционирования хлора (для стандартных состояний)



термодинамически запрещена, в отличие от диспропорционирования в щелочной среде. Равновесие сминуто в сторону реагентов – хлор в водном растворе существует в основном в виде сольватированных молекул Cl_2 , концентрации HCl и HClO незначительны.

4.4.4. Вычисление E° через линейную комбинацию известных E°

В справочных данных величин стандартных электродных потенциалов (таблицах, диаграммах Латимера), сколь бы полны они ни были, не приводятся все возможные полуреакции. Возникает необходимость вычисления таких потенциалов из других известных E° . Это делается из закона Гесса и соотношения $\Delta E^\circ = -(\Delta G^\circ/nF)$.

Покажем это на примере вычисления стандартного потенциала $E^\circ (\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = E^\circ_4$, указанного на диаграмме Латимера для форм хлора в кислой среде в предыдущем разделе 4.4.3 знаком вопроса. Обозначим $E^\circ (\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) = E_1^\circ$, $E^\circ (\text{HClO}_2/\text{HClO}) = E_2^\circ$; $E^\circ (\text{HClO}/\text{Cl}_2) = E_3^\circ$; $\Delta E^\circ = -(\Delta G^\circ/nF)$ и $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$. Тогда (нельзя суммировать E° , нужно суммировать ΔG или nE°) получим, что $E_4^\circ = (n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ + n_3E_3^\circ)/n_4 = (2 \cdot 1,20 + 2 \cdot 1,70 + 1,63)/5 = 1,49 \text{ В}$. Аналогично можно вычислить любой иной стандартный потенциал для полуреакций между указанными на диаграмме формами хлора.

4.4.5. Диаграммы Фроста (вольт-эквивалент – степень окисления)

Диаграммы вольт-эквивалент – степень окисления или диаграммы Фроста (А. Фрост, 1951, США) представляют собой графическое изображение диаграмм Латимера в координатах: степень окисления (n) – вольт-эквивалент (nE°) пары

$\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}^0$. Вольт-эквивалент (nE°) пары $\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}^0$ – это произведение стандартного электродного потенциала E° полуреакции $\mathcal{E}^{n+} + ne = \mathcal{E}^0$ на степень окисления n .

Величины nE° вычисляются из справочных величин, как показано выше. Покажем это на примере форм хлора в кислой среде (диаграмма Латимера приведена в разделе 4.4.3). Величину $E^\circ (\text{HClO}_2/\text{Cl}_2)$ (остальные приведены на диаграмме) вычислим по алгоритму, приведённому в 4.4.4:

$$E^\circ (\text{HClO}_2/\text{Cl}_2) = (2 \cdot 1,70 + 1,63)/3 = 1,68 \text{ В.}$$

Необходимые для построения диаграммы Фроста величины приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Степень окисления Cl n	-1	0	1	3	5	7
Форма Cl	Cl^-	Cl_2	HClO	HClO_2	ClO_3^-	ClO_4^-
$E^\circ (\text{Cl}^{n+}/\text{Cl}_2)$, В	1,36	0	1,63	1,68	1,48	1,40
$nE^\circ (\text{Cl}^{n+}/\text{Cl}_2)$, В	-1,36	0	1,63	5,03	7,40	9,79

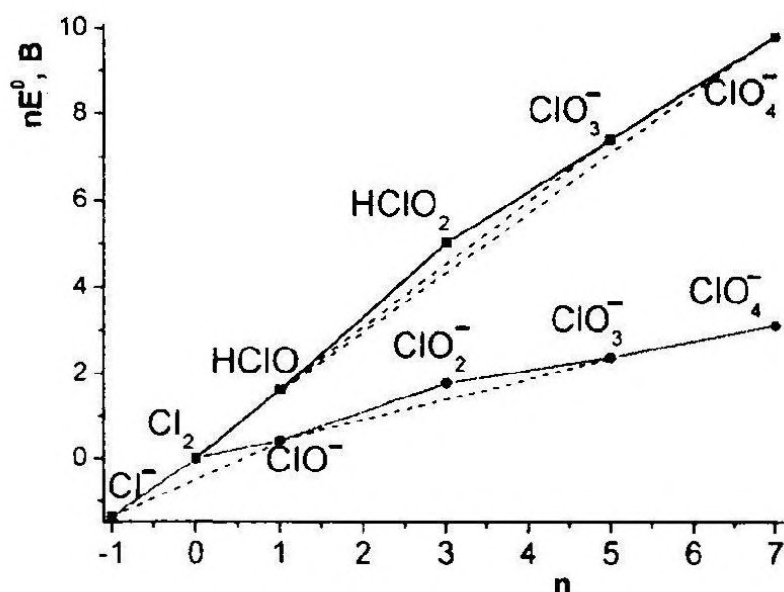


Рис. 4.8. Диаграмма вольт-эквивалент – степень окисления для хлора. Верхняя кривая – кислая среда, нижняя – щелочная

Диаграммы Фроста нагляднее и информативнее диаграмм Латимера. Сравним диаграмму Фроста (рис. 4.8) для форм хлора с приведённой в предыдущем разделе диаграммой Латимера.

Минимумы графика соответствуют наиболее устойчивым формам. Таких форм хлора не обнаруживается. Неустойчивые, склонные к диспропорционированию формы занимают положения с координатами точек, находящимися выше пунктирной линии, соединяющей соседние точки. Для кислой среды это HClO_2 , диспропорционирующая на HClO и ClO_3^- или (ClO_4^-) . Для щелочной среды разрешено диспропорционирование ClO_2 (на ClO^- и ClO_3^-) и Cl_2 (на Cl^- и ClO_3^-), как уже рассмотрено выше – но из диаграммы Фроста это видно нагляднее. Кроме наиболее устойчивых форм, располагающихся на графике в минимумах, и неустойчивых, занимающих максимумы, информативны величины этих экстремумов, и наклоны отрезков, соединяющих точки.

На рис. 4.9 приведены диаграммы Фроста для различных форм азота. Видно, что наиболее глубокие минимумы и для кислой, и для щелочной среды соответствуют $\text{N}_2(0)$ – термодинамическая устой-

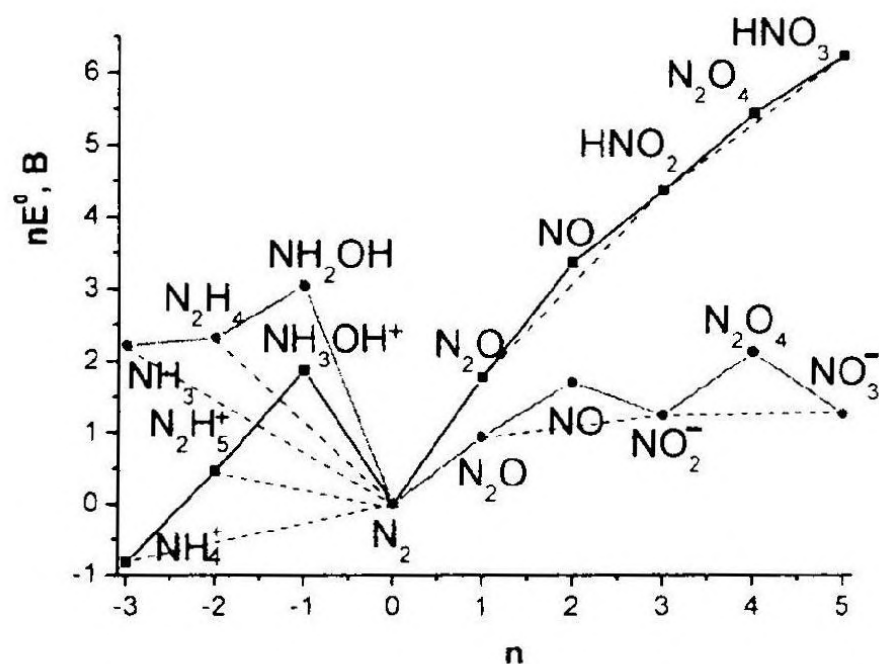


Рис. 4.9. Диаграмма вольт-эквивалент – степень окисления для азота. Верхняя кривая – кислая среда, нижняя – щелочная

чивость молекулы N_2 обусловлена прочной тройной связью. Также устойчив в щелочной среде нитрит-ион NO_2^- , но в кислой соответствующая $n = +3$ кислота HNO_2 располагается в минимуме, глубина которого близка к нулю, практически на прямой. Действительно, растворы нитритов в щелочной и даже нейтральной среде значительно более устойчивы, чем в кислой.

Неустойчив и в кислой, и в щелочной среде гидроксилламин. Он может диспропорционировать до $N_2(0)$ и $N(-2)$ (или до азота(0) и аммиака / аммония(-3)). Неустойчив N_2O_4 , в щелочной среде диспропорционирующий до нитрата и нитрита, а в кислой до соответствующих кислот. Однако для кислой среды глубина максимума на графике незначительна. Эксперимент подтверждает диаграмму Фроста: пропускание NO_2 (мономер N_2O_4) через щелочной раствор приводит к диспропорционированию до NO_2^- и NO_3^- , но в нейтральной среде требуется нагревание для получения заметных количеств HNO_2 и HNO_3 .

4.5. Распространённые окислители и восстановители

4.5.1. Сравнение силы окислителей и восстановителей

Сила окислителя характеризуется соответствующим *стандартным окислительно-восстановительным (электродным) потенциалом* E° по отношению к стандартному водородному электроду (пара H^+/H_2), потенциал которого принят равным нулю. **Чем больше потенциал пары, тем сильнее окислитель и слабее восстановитель, чем потенциал меньше, тем сильнее восстановитель.** Например, самый сильный окислитель – это молекулярный фтор, $F_2(0)$, величина стандартного электродного потенциала $E^\circ(F_2/F^-) = 2,87$ В. Восстановленная форма $F(-1)$ (в таких соединениях, как KF, HF, PF_5 , и т. п.) является самым слабым восстановителем. Для сравнения приведём несколько значений стандартных электродных потенциалов: $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,53$ В; $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36$ В; $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80$ В; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ В. Самый сильный восстановитель – металлический литий, $E^\circ(Li^+/Li) = -3,05$ В. Данные по огромному количеству стандартных электродных потенциалов сведены в справочные издания и базы данных.

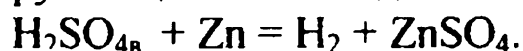
Таким образом, максимально возможная (для стандартных состояний) ЭДС для единичного гальванического элемента составляет $2,87 - (-3,05) = 5,92$ В. Можно несколько увеличить эту величину за счёт концентрационного слагаемого в уравнении Нёрнста, но всё равно предельная ЭДС единичного элемента остаётся ~6В.

Описание ОВР в терминах электродных потенциалов универсально и не зависит от того, каким способом проводят реакцию – в

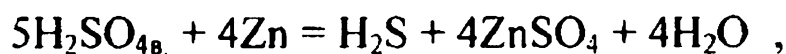
гальваническом элементе с отдельным протеканием восстановительной (катодной) и окислительной (анодной) полуреакций или обычным образом, без пространственного разделения полуреакций. Энергетические и термодинамические характеристики ОВР не зависят от способа её проведения. Поэтому по величине разности стандартных электродных потенциалов сопряжённых пар ΔE° (ЭДС) можно судить о возможности протекания любой ОВР (для стандартных состояний всех компонентов, т. е. при концентрациях 1 моль/л).

Отметим, что полуреакции восстановления одного и того же окислителя до разных степеней окисления имеют, естественно, разные электродные потенциалы, например: $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{SO}_2) = 0,16 \text{ В}$, а $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{S}) = 0,31 \text{ В}$ (среда в обоих случаях кислая).

В одном и том же соединении в зависимости от реагентов и условий проведения реакции окислительно-восстановительные свойства могут проявлять разные элементы. Например, разбавленная серная кислота реагирует с цинком с выделением водорода:



Здесь окислитель – H^+ , принимающий электроны от цинка, меняет степень окисления с (+1) до (0). Сера не изменяет степень окисления (+6). Однако при реакции цинка с концентрированной кислотой продукты другие:



здесь окислитель – не H^+ , а сера (+6).

На величины стандартных потенциалов сильно влияет температура. Зависимость потенциалов от кислотности среды проявляется тогда, когда в уравнении полуреакции присутствуют (в левой или правой части – не важно) частицы H^+ или OH^- , а как именно потенциал зависит от pH , можно вычислить из уравнения Нёрнста. Более подробно влияние этих факторов на характеристики ОВР рассмотрено далее в разд. 4.6.

4.5.2. Распространённые окислители

Приведём здесь самые распространённые неорганические окислители и восстановители, систематизировав их по химическому составу. Разумеется, списки не исчерпывающие.

* Возможно и образование SO_2 .

Неметаллы – простые вещества (Г_2 – галогены, O_3 , O_2 ; сера, фосфор и другие неметаллы обладают менее выраженной окислительной способностью по сравнению с фтором и кислородом).

Соединения неметаллов в положительных степенях окисления: H^+ в HCl , HBr , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$ и т. п.; кислоты $\text{H}\Gamma^{+m}\text{O}_n$ где $m = 1, 3, 5, 7$, $n = 1, 2, 3, 4$ и их соли; S^{+6} в S^{+6}O_3 , $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_{4(\text{конц})}$; азот в разных степенях окисления в HN^{+5}O_3 , N^{+4}O_2 , HN^{+3}O_2 ; $\text{H}_2\text{Se}^{+6}\text{O}_4$, $\text{H}_3\text{Sb}^{+5}\text{O}_4$ и другие.

Соединения неметаллов в промежуточных отрицательных степенях окисления ($\text{H}_2\text{O}^{-1}_2$ и другие пероксиды и пероксосоединения, $\text{Na}_2\text{O}^{-1}_2$, BaO^{-1}_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.); соединения переходных металлов в высших и промежуточных степенях окисления ($\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$, $\text{Mn}^{+6}\text{O}_4^{2-}$, Mn^{+4}O_2 , $\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , и т. д., и т. п.); соединения металлов IVA и VA групп в высших степенях окисления (Pb^{+4}O_2 , $\text{KBi}^{+5}\text{O}_3$).

Таблица 4.3

Распространённые окислители

Сила Ох	Перечень окислителей	E° , В
Уникальный	F_2/F^-	2,87
Очень сильные	HGO_n и GO_n^- , H^+/Γ^- , где $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$, $n = 1; 2$; O_3 ; H_2O_2 , $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ и др. пероксиды; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$; MBiO_3 , где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$; PbO_2 ; M_2FeO_4 , $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$; Co^{3+}	1,6–2
Сильные	HGO_m где $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$, $n = 3, 4$; GO_3^- , H^+/Γ^- , $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$, MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}$; Cl_2 ; O_2 , $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	1,2–1,5
Средние	Br_2 ; HNO_3 ; HNO_2 ; Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; Ag^+ ; I_2	0,5–1,0
Слабые	H^+/H_2 ; $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$; $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$; O_2/OH^-	0–0,5
Очень слабые	H_2O , OH^-/H_2 ; Pb^{2+}/Pb ; Sn^{2+}/Sn ; Fe^{2+} ; Cr^{3+} ; Na^+ , K^+	< 0

Точная количественная мера силы того или иного окислителя – величина соответствующего стандартного электродного потенциала. Тем не менее, полезно помнить примерно силу нескольких типичных окислителей и восстановителей. Сгруппируем распространённые окислители (для водных растворов) в табл. 4.3, разделив на группы: очень сильные, сильные и т. п. – конечно, отнесение окислителей в группы условное. Мы приняли здесь за сильный окислитель перманганат-ион в кислой среде ($E^\circ = 1,5$ В), соответственно,

более сильные Ох называли очень сильными, более слабые средними, далее слабыми и т. п.

Приведённая в табл. 4.3 классификация не исчерпывающая и применять её можно только к водным растворам при комнатной температуре. Молекулярный кислород, указанный как сильный Ох для кислой среды и слабый для щелочной, является очень сильным окислителем в газообразном состоянии при высокой температуре, и т. п.

4.5.3. Распространённые восстановители

К восстановителям относятся все металлы – простые вещества.

Соединения переходных металлов в промежуточных степенях окисления (Mn^{2+} , Mn^{+4}O_2 , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ и др.) – в реакциях с сильными окислителями; соединения металлов IVA и VA подгрупп ПС в промежуточных степенях окисления (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+}).

Неметаллы – простые вещества: H_2 , С (графит, уголь, кокс) – проявляющие восстановительные свойства при повышенных температурах, часто используемые для получения металлов из оксидных форм, в том числе из их природных минералов в металлургии; все остальные неметаллы, кроме галогенов и кислорода – по отношению к галогенам и кислороду; галогены – по отношению к F_2 , бром по отношению к F_2 и Cl_2 , йод – ко всем остальным галогенам.

Соединения неметаллов в низших степенях окисления: H_2S^{-2} и сульфиды, N^{-3}H_3 и соли аммония, P^{-3}H_3 и фосфиды, H^- в гидридах, включая и комплексные, CH_4 и карбиды, I^- , Br^- и Cl^- (последние два аниона – по отношению к сильным окислителям).

Соединения неметаллов в промежуточных положительных степенях окисления (C^{+2}O , N^{+2}O , HN^{+3}O_2 и нитриты, S^{+4}O_2 и сульфиты, $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{P}^{+1}\text{O}_2$ и их соли и др.); соединения неметаллов в промежуточных отрицательных степенях окисления ($\text{H}_2\text{O}^{-1}_2$ и др. пероксиды и пероксосоединения, $(\text{S}^{-1}_2)^{2-}$ и др.) – в реакциях с сильными окислителями.

Некоторые восстановители классифицированы по их силе в табл. 4.4. Это деление, как и для окислителей, весьма условное. Так, молекулярный водород, отнесённый здесь к средним восстановителям (для кислой среды), проявляет очень сильные восстановительные свойства в газообразном состоянии при повышенных температурах.

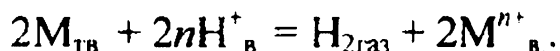
Распространённые восстановители

Сила <i>Red</i>	Перечень восстановителей	$E^\circ, \text{В}^*$
Очень сильные	Щелочные и щелочноземельные металлы; H^- и гидриды металлов	< -2
Сильные	Металлы до водорода в ряду напряжений; S^{2-} ; P ; H_2/OH^-	< 0
Средние	H_2/H^+ ; H_2O , H^+/OH^- ; Г ; H_2S ; S , SO_2 ; SO_3^{2-} ; Sn^{2+}	$0-0,5$
Слабые	Br^- ; NO_2^- ; NO ; NO_2	$0,5-1$
Очень слабые	Cl^- ; H_2O , H^+/O_2 ; Г_2 , $\text{H}^+/\text{ГО}_n^-$, где $\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	> 1
Уникальный	F^-	$2,87$

Отметим, что в принципе соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, могут в реакциях с разными реагентами проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства – в зависимости от окислительно-восстановительных свойств второго реагента. Часто такая двойственность ОВ-свойств проявляется реально: так, $\text{S}(0)$ сгорает на воздухе, превращаясь в оксид серы (+4), SO_2 , т. е. реагирует с кислородом как восстановитель. Но в реакции с таким сильным восстановителем, как металлический цинк, сера реагирует как окислитель, превращаясь в сульфид, ZnS , $\text{S}(-2)$. Не могут проявлять восстановительных свойств элементы в высших степенях окисления, для серы (+6): SO_3 , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , SO_2Cl_2 и т. п., так как сера в них уже «отдала» все свои валентные электроны. Не могут проявлять окислительных свойств элементы в низших степенях окисления, для серы это (-2): H_2S , NaHS , As_2S_3 , As_2S_5 и т. п.

4.5.4. Электрохимический ряд напряжений металлов

Пример классификации восстановителей по их силе – ряд напряжений (правильнее – ряд активности) металлов. Для практики важно знать, реагируют ли металлы с кислотами:



Эта реакция включает две полуреакции (в катодной форме):

1) $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ – восстановление *Ox*;

2) $\text{M}^{\text{n}+} + \text{ne} = \text{M}$ – окисление *Red*.

* Величина потенциала приведена для катодной формы записи полуреакции, т. е. для окисления восстановителей знак будет обратным.

Так как $E_1^{\circ} = 0$, то $\Delta_r E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = -E_2^{\circ}$, и если $E_2^{\circ} < 0$ – реакция разрешена, если $E_2^{\circ} > 0$ – запрещена для стандартных состояний всех участников, т. е. для $pH = 0$ (1 М раствор сильной кислоты) и $[M^{n+}] = 1$ моль/л, при $T = 298$ К.

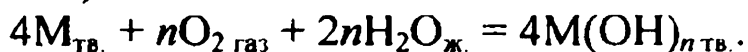
Ряд активностей (напряжений) металлов – последовательность металлов, записанная в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов $E^{\circ}_{298}(M^{n+}/M)$:

Li, K, Rb, Ba, Sr, Ca, Na, Ce, Mg, Be, Al, Ti, Mn, V, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, In, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, W, Ge, Sb, Re, Bi, Cu, Ru, Rh, Hg, Ag, Os, Pt, Pd, Ir, Au.

Ряд активностей даёт возможность наглядно оценить, разрешены ли различные ОВР с участием металлов. Из рассмотрения выше электродных потенциалов следует, что если металл располагается в ряду активностей до водорода, то возможна его реакция с 1 М сильной кислотой с выделением газообразного водорода; если после водорода – то такая ОВР термодинамически запрещена.

Металлы, расположенные левее, могут вытеснять расположенные правее из их солей в 1 М водных растворах. Например, разрешена реакция $Mn + Fe^{2+} = Fe + Mn^{2+}$ или $2Cr + 3Cd = 3Cd^{2+} + 2Cr^{3+}$, но запрещены обратные или реакция $2Bi + 3Zn^{2+} \neq 3Zn + 2Bi^{3+}$.

Можно использовать ряд активности и для оценки направлений любых других реакций с участием металлов и их ионов, например, окисления металлов кислородом в присутствии воды (коррозии металлов):



Величина стандартного потенциала полуреакции кислородного электрода



попадает между медью и ртутью – следовательно, при парциальном давлении кислорода 1 атм (в воздухе 0,2 атм) металлы, расположенные левее ртути, могут окисляться кислородом при $pH = 14$ (в 1 М щёлочах), ртуть и правее расположенные металлы окисляться не будут.

При оценках возможного направления ОВР (как, впрочем, и любых других процессов) не следует забывать и о кинетике – даже разрешённые термодинамически процессы могут блокироваться кинетическими факторами (пассивация, ингибирование и т. п.). Известный из школьных учебников пример – расположенное в ряду напряжений левее водорода железо не реагирует с концентрирован-

ной серной кислотой, что позволяет хранить и транспортировать её в стальных ёмкостях. Подробнее о кинетических факторах в ОВР см. в разд. 4.6.8.

Полезно понимать, что по отношению к реакциям с кислотами с выделением H_2 ряд активностей металлов может быть продолжен неметаллами: естественно, все неметаллы в этом гипотетическом ряду будут располагаться после водорода и после самых неактивных металлов. Так что реакции с кислотами с выделением водорода для галогенов, S, Se, P, As, C, Si, Ge, В и т. п. термодинамически запрещены.

4.6. Влияние различных факторов на протекание ОВР

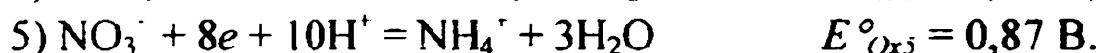
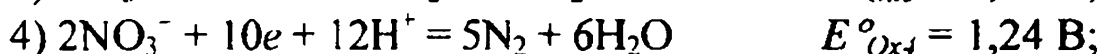
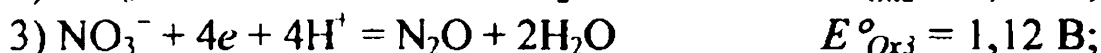
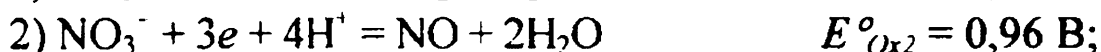
4.6.1. Возможность протекания параллельных ОВР

Многие окислители могут быть восстановлены до разных продуктов; многие восстановители также могут быть окислены до разных продуктов; следовательно, часто реакция между некоторыми конкретными окислителем и восстановителем может протекать до разных продуктов, и нередко эти процессы происходят параллельно (одновременно). К таким примерам относятся распространённые и практически важные реакции серной и азотной кислот с различными восстановителями. Рассмотрим реакцию между HNO_3 и металлическим цинком.

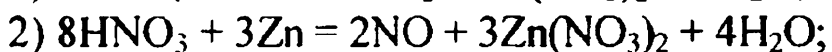
Здесь возможна единственная полуреакция окисления восстановителя (все реакции приводим в катодной форме):

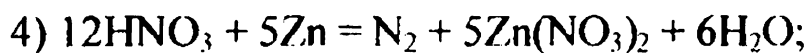


Возможных полуреакций восстановления азотной кислоты не менее пяти (опустим возможные полуреакции восстановления $N(+5)$ до $N(+3)$, $N(-1)$, $N(-2)$):



Соответственно, в принципе возможны пять ОВР между HNO_3 и Zn:





Для всех пяти возможных реакций $\Delta_r E^\circ > 0$ – следовательно, все они разрешены. Наибольшая величина ЭДС – для реакции (4). Однако на практике выход N_2 весьма мал и замечен только при концентрации $\text{HNO}_3 \sim 10\%$ мас.; для концентрированной кислоты ($\sim 60\%$ мас.) образуется в основном NO_2 ; при понижении концентрации кислоты среди продуктов её восстановления цинком преобладают NO ($\sim 30\%$ мас.), N_2O ($\sim 20\%$ мас.), NH_4NO_3 ($\sim 3\%$ мас.) – выбор маршрута реакции определяется не термодинамическими, а исключительно кинетическими факторами. Такая тенденция – переход к более низким степеням окисления продуктов восстановления HNO_3 – наблюдается и для других восстановителей (чем активнее восстановитель, тем глубже восстанавливается $\text{N}(+5)$). Практически при проведении ОВР с азотной кислотой образуется смесь продуктов её восстановления, но при соблюдении определённых условий можно получать достаточно чистые вещества: например, реакция концентрированной кислоты с медью приводит к такому преобладанию NO_2 , что используется как препаративный метод получения диоксида азота.

Аналогично многие восстановители могут параллельно окисляться до разных степеней окисления, например, H_2S до $\text{S}(0)$ и H_2SO_4 .

4.6.2. Влияние концентрации

На протекание ОВР влияют концентрации компонентов (подчёркнём – всех, а не только исходных реагентов; строго говоря, нужно говорить о зависимости от $P_{\text{Ox}}/P_{\text{Red}}$). Это влияние можно разделить на два типа:

1) термодинамическое влияние на положение равновесия – энергия Гиббса $\Delta_r G$ (и соответственно $\Delta_r E$ для ОВР) зависят от концентраций;

2) влияние концентрации на состав продуктов (т. е. на протекание тех или иных параллельных превращений, как рассмотрено выше в 4.6.1) – как вследствие термодинамических, так и кинетических факторов.

4.6.2.1. Зависимость $\Delta_r E$ от концентрации

Так как по уравнению Нёрнста

$$\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (RT/nF) \ln(\Pi_{Ox}/\Pi_{Red}),$$

то, если известны концентрации реагентов и продуктов, легко определить зависимость $\Delta_r E$ и положение равновесия ОВР. Для большинства ОВР такое влияние незначительно, изменение $\Delta_r E$ вследствие изменения концентрационного слагаемого $(RT/nF) \ln(\Pi_{Ox}/\Pi_{Red})$ не превышает $\sim 0,1$ В, так как практически можно изменять концентрации в довольно узких пределах – на 2–3 порядка. Изменение концентрации на большие величины практически возможно только путём сильного разбавления, которое приводит к крайне низким количествам превратившихся веществ в обычных ОВР*.

Например, потенциал $E(Cu^{2+}/Cu)$ для 0,001 М раствора соли меди(+2) составит

$$E = E^\circ + (0,059/2) \lg(10^{-3}) = 0,34 - 0,01 = 0,33 \text{ В.}$$

Отличие от E° не превышает 0,01 В.

Качественно влияние изменения концентрации на положение равновесия ОВР можно, как и для любых других реакций, предсказывать из принципа Ле Шателье: увеличение концентрации исходных реагентов сдвигает равновесие вправо, увеличение концентрации реагентов – влево.

4.6.2.2. Влияние концентрации на состав продуктов ОВР

Выше, в разд. 4.6.1, рассмотрена возможность протекания параллельных маршрутов ОВР для одних и тех же реагентов. Обычно изменение концентрации реагентов приводит при этом к изменению состава продуктов. Для веществ, содержащих в своём составе одновременно два потенциальных окислителя (или восстановителя) возможно также восстановление (окисление) разных элементов в зависимости от концентрации.

Важный пример такой возможности – серная кислота, $H_2S^{+6}O_4$, в которой имеется два потенциальных окислителя – H^{+1} и S^{+6} . Величина $E(H^+/H_2)$ зависит от $[H^+]$, величины $E(SO_4^{2-}, H^+/SO_2)$, $E(SO_4^{2-}, H^+/S)$, $E(SO_4^{2-}, H^+/H_2S)$ зависят и от $[H^+]$, и от $[SO_4^{2-}]$ **.

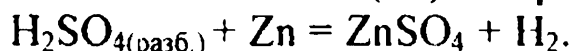
Отметим, что поскольку концентрированная серная кислота имеет

* Кроме случаев буферирования (в широком смысле) – участия кислотно-основных равновесий или равновесий с участием осадков или комплексов, которые будут ниже рассмотрены отдельно.

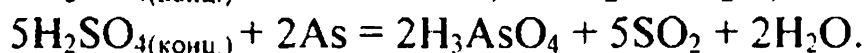
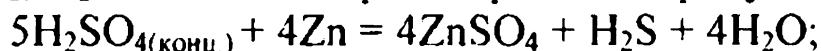
** Точнее, конечно, от соответствующего соотношения концентраций Π_{Ox}/Π_{Red} .

концентрацию 96-98 % мас. (~30 моль/л), т. е. очень далеко за пределами идеальных растворов, то корректно рассчитать изменение соответствующих E от концентрации по уравнению Нёрнста можно только с использованием активностей вместо концентраций.

В итоге зависимость электродных потенциалов разных полуреакций от концентрации и кинетические факторы приводят к тому, что при низких концентрациях серной кислоты (примерно до 10 % мас. или 1 моль/л) в реакциях с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, выделяется водород; с металлами, расположенными в ряду напряжений правее водорода, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$ не реагирует – как и другие кислоты, не являющиеся окислителями по аниону. Т. е. при низких $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ окислительные свойства $\text{S}(+6)$ не проявляются:

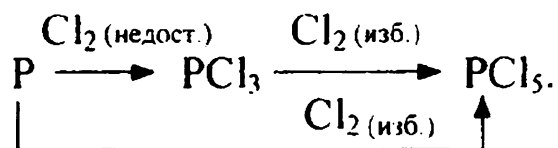


При высоких $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (концентрированная кислота) существенно увеличиваются электродные потенциалы полуреакций восстановления сульфата, и реакции с расположенными и левее водорода, и правее водорода в ряду напряжений металлами, а также неметаллами происходят без выделения водорода, по сере, с образованием SO_2 , H_2S или иных серосодержащих продуктов:



4.6.3. Влияние избытка – недостатка реагентов

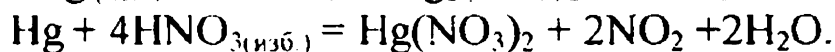
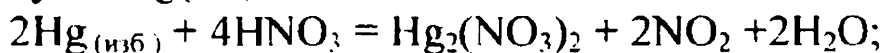
Влияние избытка – недостатка реагентов на протекание ОВР – несколько иное, чем рассмотренное выше влияние концентрации. Типичный пример такого влияния – хлорирование фосфора:



Происходит последовательное превращение сначала до PCl_3 , затем до PCl_5 . При недостатке хлора окисление проходит до $\text{P}(+3)$; при избытке – сразу до $\text{P}(+5)$. Даже если в ходе реакции успевает образоваться PCl_5 , при избытке непрореагировавшего $\text{P}(0)$ они пропорционируют до PCl_3 . По такой схеме последовательных реакций

происходит галогенирование многих неметаллов: P, As, Sb, S, Se, Te, фторирование галогенов.

Аналогично при недостатке азотной кислоты в реакции с металлической ртутью происходит окисление до Hg(+1), а при избытке сразу до Hg(+2):



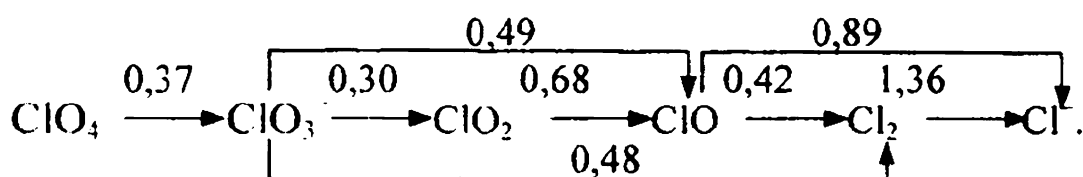
4.6.4. Влияние температуры

Как следует из уравнения Нёрнста, $\Delta_r E$ зависит от температуры:

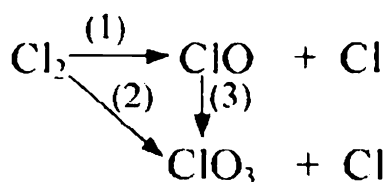
$$\Delta_r E_T = \Delta_r E_T^\circ + (RT/nF) \ln(\Pi_{\text{Ox}}/\Pi_{\text{Red}}).$$

При этом наиболее существенно зависит от T именно первое слагаемое, $\Delta_r E_T^\circ$, так как $\Delta_r E_T^\circ = (-\Delta_r G_T^\circ)/nF$, а энергия Гиббса реакции существенно зависит от T : $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ$. Еще раз отметим, что справочные данные, как правило, приводятся только для $T = 298 \text{ K}$, E_{298}° .

При наличии параллельных маршрутов ОВР зависимость их $\Delta_r E^\circ$ от T может быть различной, что приводит к изменению продуктов ОВР с изменением температуры. Например, для хлора в щелочной среде при стандартных состояниях разрешено параллельное диспропорционирование как до Cl^- и ClO^- (1), так и до Cl^- и ClO_3^- (2). Разрешено и диспропорционирование ClO^- до Cl^- и ClO_3^- (3), что видно из дополненной диаграммы Латимера.



На то, какие из возможных параллельно-последовательных маршрутов (1) – (3) реализуются, влияет температура.



При температурах не выше комнатной достаточно быстро протекает реакция (1), а реакция (3) происходит настолько медленно, что с образующимся раствором хлорида и гипохлорита вполне можно

работать препаративно. Но при 60–70 °С и выше преобладают маршруты (2) и (3), гипохлорита в растворе не остаётся.

Важные примеры влияния температуры на ОВР через кинетические факторы – окисление молекулярным кислородом и восстановление молекулярным водородом.

Кислород – довольно сильный окислитель даже при комнатной T , но только в кислой среде: $E_{298}(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$. Однако многие реакции с участием кислорода при комнатной T не протекают или происходят очень медленно. Причина в высокой величине энергии диссоциации двойной связи в молекуле O_2 , 499 кДж/моль. Соответственно, энергии активации ОВР с участием молекулярного кислорода еще выше. Поэтому многие ОВР с участием O_2 приходится проводить при повышенных температурах, часто не в растворах, а только в газовой фазе.

Подобная ситуация и с восстановлением H_2 , связь в котором хотя и одинарная, но очень прочная, 436 кДж/моль. Поэтому восстановительные свойства молекулярного водорода проявляются, как правило, только при повышенных температурах. В отличие от молекулярного H_2 , атомарный водород обладает высокой реакционной способностью. Практически это обеспечивают реакцией кислот с металлическим цинком – в выделяющемся при этом водороде содержится повышенная концентрация атомарного H . Такой водород получил специальное название – *in statu nascendi*, водород в момент выделения.

Наиболее инертен в ОВР из-за высокой энергии тройной связи (946 кДж/моль) молекулярный азот: чтобы восстановить его, требуется не только высокая T , но и понижающий энергию активации катализатор (реакция получения аммиака). Окислить N_2 вообще практически невозможно – например, кислородом азот окисляется с очень малым выходом только в электрическом разряде (что и позволило развиваться жизни на Земле – иначе кислород атмосферы давно прореагировал бы с азотом).

4.6.5. Влияние кислотности среды

Окислительно-восстановительные превращения, протекающие в водных растворах, зачастую сопровождаются кислотно-основными взаимодействиями с непосредственным участием молекул воды, ионов H^+ или OH^- . Участие этих частиц в окислительно-восста-

новительных реакциях (т. е. присутствие H^+ или OH^- среди исходных реагентов или продуктов реакции) приводит к двум важным последствиям:

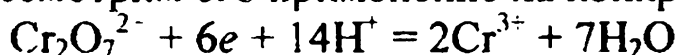
1) электродный потенциал некоторых окислителей зависит от кислотности среды (величины pH);

2) продукты некоторых ОВР зависят от кислотности среды.

И хотя влияние кислотности среды на ОВР – это разновидность влияния концентраций, в общем описанная в *разд. 4.6.2*, оно важно и заслуживает отдельного рассмотрения. Как и в общем случае, можно разделить влияние pH на ОВР на термодинамическую зависимость $\Delta_r E$ от pH и зависимость от pH состава продуктов.

4.6.5.1. Зависимость $\Delta_r E$ от pH

Зависимость E и $\Delta_r E$ от pH определяется уравнением Нёрнста. Рассмотрим его применение на конкретных примерах полуреакции



и реакции дихромата с H_2S .

Для приведённой полуреакции

$$E = E^\circ + (0,059/6)\lg([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]^2),$$

где из справочных данных $E^\circ = 1,33 \text{ В}$.

При стандартных состояниях всех участников, кроме H^+ ,

$$E(pH) = E^\circ + (0,059/6)\lg[\text{H}^+]^{14} = 1,33 - (0,059 \cdot 14/6)pH.$$

Например, при $pH = 10$ $E(10) = -0,05 \text{ В}$. Изменение среды с сильноокислой ($pH = 0$) до слабощелочной уменьшило E более чем на 1,3 В и перевело окислитель из сильных в очень слабые – это очень сильное воздействие кислотности среды на ОВ-свойства. Такое большое уменьшение E при увеличении pH характерно для многих окислителей, а именно оксокислот и их анионов – пергалогенатов и галогенатов, галогенитов и гипогалогенитов, перманганата, серной и азотной кислот и их анионов, некоторых оксидов и т. п.

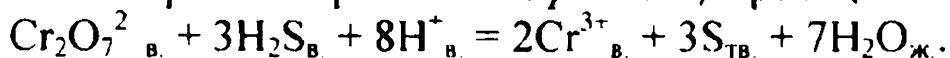
Влияние кислотности среды на ОВР в водных растворах отличается от влияния концентраций других участников ОВР тем, что вследствие автопротолиза (самодиссоциации) находящейся в огромном избытке по отношению к остальным компонентам воды (~ 50 моль/л) в растворе могут обеспечиваться такие малые концентрации (до 10^{-14} моль/л и менее) H^+ или OH^- , создание и поддержание которых нереалистично для других веществ в водных

растворах *. Такие большие изменения концентраций и обеспечивают большие изменения электродных потенциалов и ЭДС соответствующих реакций.

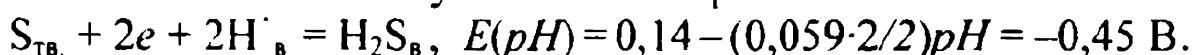
В общем случае, если в полуреакции окислитель принимает n электронов, и в левой части уравнения полуреакции имеются H^+ со стехиометрическим коэффициентом m , зависимость потенциала такой полуреакции от pH (при стандартных состояниях остальных компонентов) описывается уравнением

$$E(pH) = E^\circ - (0,059 \cdot m/n) pH.$$

Рассмотрим теперь влияние pH на $\Delta_r E$ реакции



Из справочных данных $E^\circ(S/H_2S) = 0,14$ В и $\Delta_r E^\circ = 1,33 - 0,14 = 1,19$ В, т. е. при $pH = 0$ реакция разрешена, причём величина $\Delta_r E$ велика, более 1 В. Рассчитаем $\Delta_r E$ при $pH = 10$. Это можно сделать двумя способами: рассчитав отдельно потенциал каждой полуреакции и определив $\Delta_r E = E_{ок} - E_{ред}$ или сразу применив уравнение Нёрнста к уравнению ОВР. Используем сначала первый способ.



$$\Delta_r E(pH = 10) = -0,05 - (-0,45) = 0,40 \text{ В.}$$

Реакция разрешена и при $pH = 10$, но ЭДС уменьшилась почти в 3 раза – хотя восстановитель, H_2S , становится всё более сильным с увеличением pH , но сила окислителя $Cr_2O_7^{2-}$ уменьшается заметнее.

Для полноты картины рассчитаем зависимость ЭДС реакции от pH без расчёта E полуреакций:

$$\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (0,059/6) \lg([Cr_2O_7^{2-}][H_2S]^3[H^+]^8/[Cr^{3+}]^2).$$

Для стандартных состояний всех компонентов, кроме H^+ ,

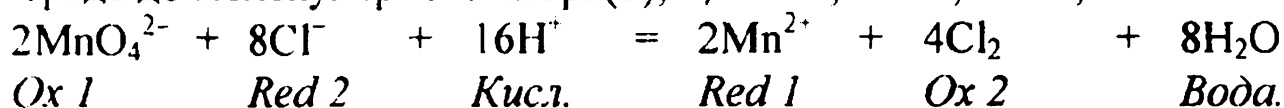
$\Delta_r E(pH) = 1,19 - (0,059 \cdot 8/6) pH = 0,40$ В для $pH = 10$ – естественно, результат такой же, как и при первом способе расчёта.

Имеются и окислители, потенциал которых не зависит от кислотности среды – в случае, если в ОВР нет ни протонов, ни гидроксид-ионов как среди исходных реагентов, так и среди продуктов. К таким окислительно-восстановительным парам относятся галоген / галогенид-ион, катион металла / металл и многие другие.

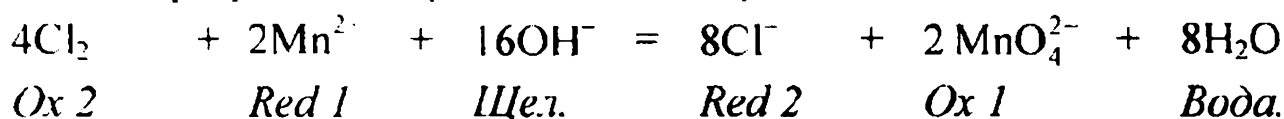
* За исключением ОВР, включающих равновесия осадок – раствор и комплексообразования, рассматриваемые в следующих разделах.

4.6.5.2. Синтез сильных окислителей в щелочной среде

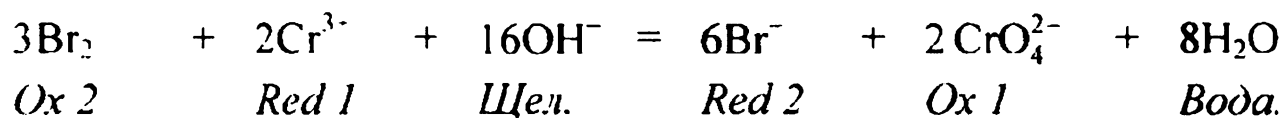
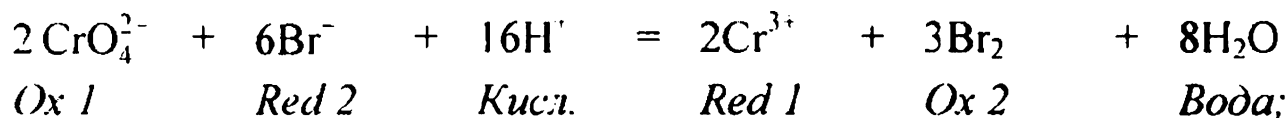
В отдельных случаях изменение среды с кислой на щелочную (особенно сильно щелочную, $pH \geq 14$) может привести к изменению направления самопроизвольного протекания некоторых ОВР – из разрешённых они становятся запрещёнными. Так, манганат окисляет хлорид-ионы(–1) (например, соляную кислоту) в кислой среде до молекулярного хлора(0), $\Delta_r E^\circ = 1,75 - 1,36 = 0,39 > 0$:



Но в щелочной среде разность потенциалов манганата и хлора отрицательна, $\Delta_r E^\circ = 0,09 - 1,36 = -1,27 < 0$, прямая реакция невозможна, разрешена обратная, для которой $\Delta_r E^\circ = 1,27 > 0$:

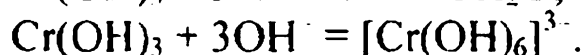
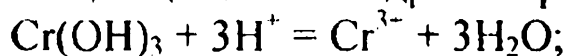


Такой приём – использование щелочной среды – часто используется для получения сильных окислителей (манганатов, хроматов(+6), висмутатов(+5), ферратов(+6), гидроксидов Co(+3) и Ni(+3) и т. п.), например:



4.6.5.3. Влияние pH на состав продуктов ОВР

Влияние кислотности среды на состав продуктов ОВР может быть обусловлено и термодинамическими, и кинетическими факторами, в том числе тем, что в разных средах разные формы существования элемента в водном растворе имеют различную устойчивость. Пример последнего – восстановление соединений Cr(+6) (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.). Продукты восстановления – соединения Cr(+3). Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен, в кислой среде образует соли Cr^{3+} , в щелочной гидроксохроматы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



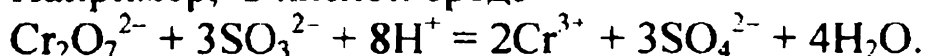
Поэтому при восстановлении соединений Cr(+6) в кислой среде образуются соли хрома(+3), в нейтральной – гидроксид хрома(+3), в щелочной гидроксохроматы (табл. 4.5).

Таблица 4.5

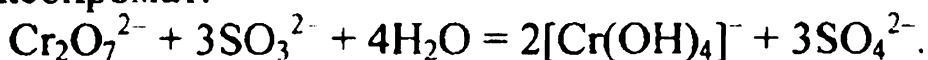
Продукты восстановления Cr(+6) в разных средах

Исходный Ох	Среда	Продукт восстановления
CrO ₄ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₃ и др.	Кислая, H ⁺	Cr ³⁺ _{в.}
	Нейтральная, H ₂ O	Cr(OH) ₃ _{тв.}
	Щелочная, OH ⁻	[Cr(OH) ₄] ⁻ _{в.} , [Cr(OH) ₆] ³⁻ _{в.}

Например, в кислой среде



Но в щелочной среде с тем же восстановителем образуется гидроксохромат:



Если в ОВР среда кислая, среди продуктов не может быть основания – оно нейтрализуется кислотой; если среда щелочная, среди продуктов не может быть кислот – они нейтрализуются до солей. Например, восстановление и нитрата в щелочной среде, и азотной кислоты активными металлами происходит до азота в одной и той же степени окисления, N(-3). Но в первом случае образуется основание (аммиак), а во втором – соль аммония:

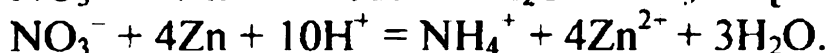
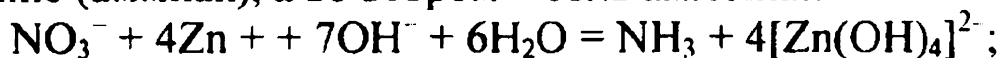


Таблица 4.6

Продукты восстановления перманганат-иона в разных средах

Исходный Ох	Среда	Продукт восстановления
MnO ₄ ⁻	Кислая, H ⁺	Mn ²⁺ _{в.}
	Нейтральная, H ₂ O	MnO ₂ _{тв.}
	Щелочная, OH ⁻	MnO ₄ ²⁻ _{в.}

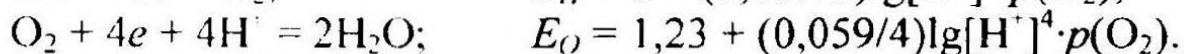
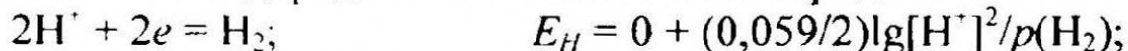
Другой пример влияния *pH* на ОВР – изменение степени окисления продуктов восстановления Mn(+7) – обобщён в табл. 4.6.

4.6.5.4. Диаграммы Пурбэ (электродный потенциал – *pH*)

В 1963 г. М. Пурбэ (Бельгия) предложил диаграммы зависимости электродных потенциалов от *pH* для всех форм элемента в различных степенях его окисления в растворе. Диаграммы *E – pH* обоб-

щают химию водных растворов элементов и в сжатой и наглядной форме показывают, какие именно частицы (ионы, молекулы) термодинамически устойчивы при разных значениях pH и E .

Построим диаграмму Пурбэ для воды. Для воды возможно восстановление водорода H^+ и окисление кислорода O^{2-} :



При $p(H_2) = p(O_2) = 1$ атм $E_H = -0,059pH$, $E_O = 1,23 - 0,059pH$. Остаётся нанести на график в координатах $E - pH$ зависимости E_H и E_O от pH – это прямые 2 и 3 на рис. 4.10.

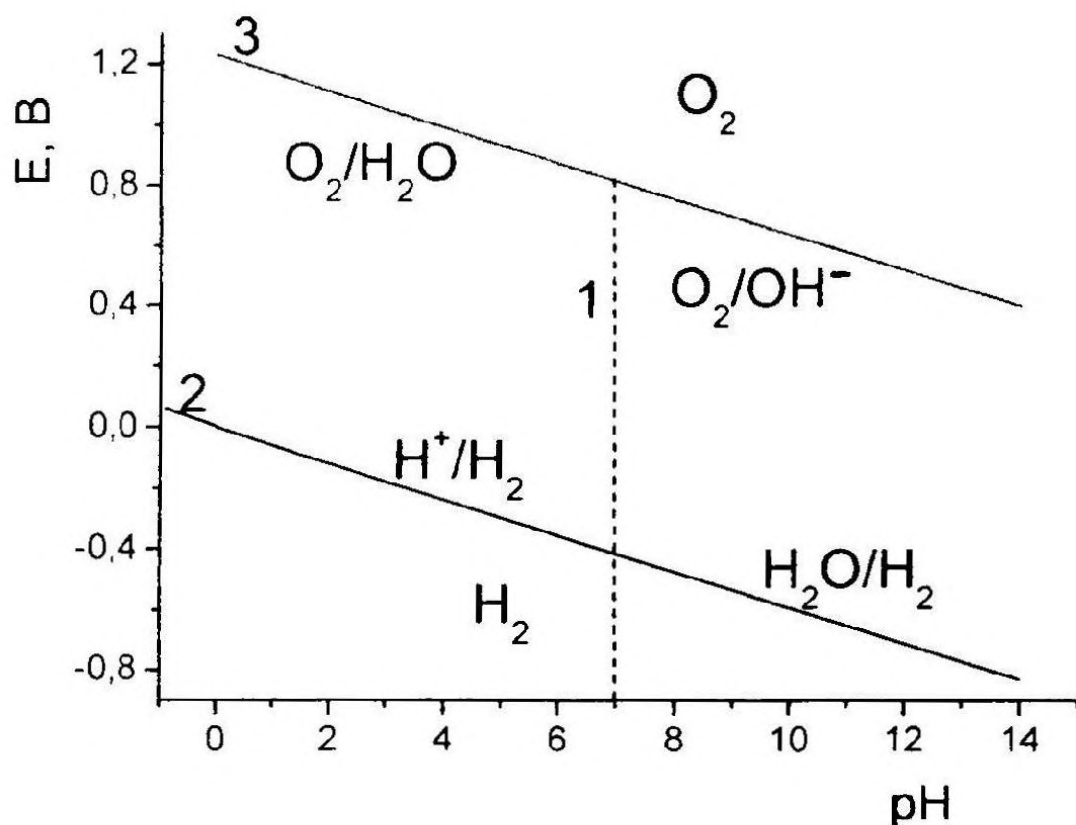


Рис. 4.10. Диаграмма Пурбэ для воды. Пояснения в тексте

Потенциал E_H изменяется от 0 при $pH = 0$ до $-0,83$ В при $pH = 14$, E_O от 1,23 до 0,40 В. В области диаграммы выше прямой 3 разрешено окисление воды до кислорода, ниже прямой 2 – восстановление до водорода. Например, при $pH = 7$ восстановители с $E^\circ \leq -0,41$ В (Na, $E^\circ(Na^+/Na) = -2,71$ В; Ti^{2+} , $E^\circ(Ti^{2+}/Ti) = -1,21$ В; Cr^{2+} , $E^\circ(Cr^{2+}/Cr) = -0,85$ В и т. п.) могут восстанавливать воду – следовательно, для проведения ОВР этих восстановителей с другими окислителями эти восстановители не годятся. Окислители, потенциалы которых выше пря-

мой 3, могут окислять воду до кислорода, например, при $pH = 7$ это окислители с $E^\circ \geq 0,82$ В (фтор, $E^\circ(F_2/F^-) = 2,87$ В; ферраты, $E^\circ(FeO_4^{2-}/Fe^{3+}) = 1,90$ В; некомплексные соли кобальта(+3), $E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1,38$ В и другие). Понятно, что водные растворы таких окислителей неустойчивы.

При равновесии в средней части диаграммы (между прямыми 2 и 3) не могут существовать окислители с потенциалом выше E_O , и восстановители с потенциалом ниже E_H . На практике часто из-за кинетических факторов области устойчивости воды к восстановлению и окислению могут быть выше прямой 3 и ниже прямой 2 примерно на 0,5 В.

Вертикальная пунктирная прямая 1 делит области на диаграмме на две части по кислотно-основным формам: в левой преобладает H^+ , в правой OH^- .

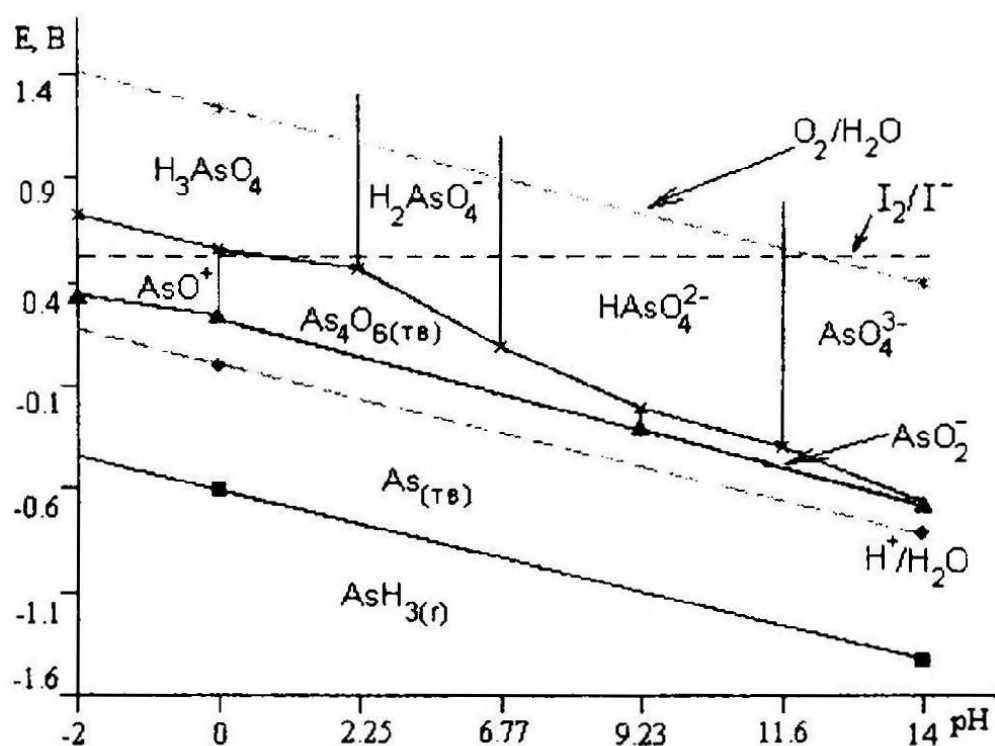


Рис. 4.11. Диаграмма Пурбэ для форм As. Пояснения в тексте

Рассмотрим диаграмму $E - pH$ для мышьяка (рис. 4.11). Вертикальные линии разделяют области преобладания различных кислотно-основных форм. Для As(+5) это формы ортомышьяковой кислоты: при $pH < 2,25$ преобладает H_3AsO_4 ; при $2,25 < pH < 6,77$ $H_2AsO_4^-$; при $6,77 < pH < 11,6$ $HAsO_4^{2-}$; при $pH > 11,6$ AsO_4^{3-} . Для As(+3) при $pH < 0$ в растворе устойчив катион AsO^+ ; при

$0 < pH < 9,23$ растворимых устойчивых форм нет, устойчив осадок оксида мышьяка(+3); при $pH > 9,23$ преобладает метаарсенит AsO_2^- .

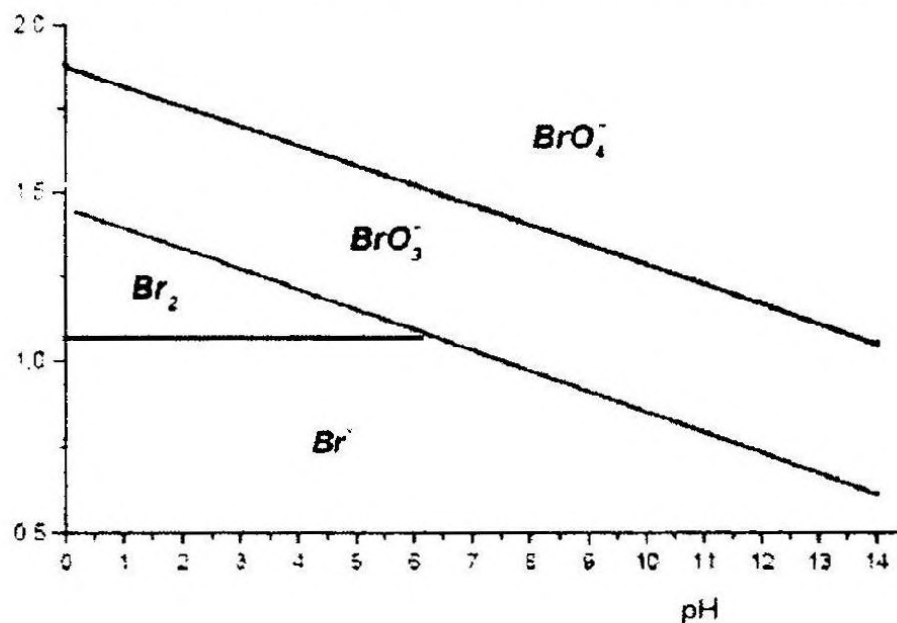
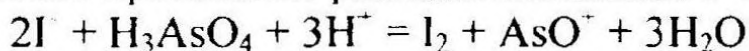
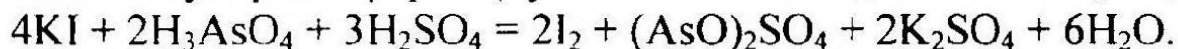


Рис. 4.12. Диаграмма Пурбэ для форм Br

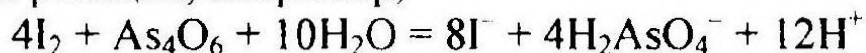
Для сравнения на диаграмму нанесены линии E_H и E_O для воды. С помощью диаграмм $E - pH$ удобно определять интервал pH протекания тех или иных реакций. Например, проанализируем возможность окисления соединениями $As(+5)$ иодида до иода. Для этого нанесём на диаграмму пунктирную линию равновесия полуреакции $I_2 + 2e = 2I^-$. Её стандартный потенциал $E^\circ = 0,54$ В не зависит от pH , линия горизонтальна. Из рис. 4.11 видно, что в сильноокислом растворе линия равновесия проходит выше и, следовательно, возможно протекание реакции окисления I^- ортомышьяковой кислотой:



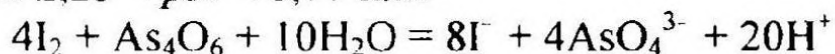
или в молекулярной форме (пусть взят KI и подкисление H_2SO_4)



Однако в области слабокислых растворов линия равновесия I_2/I^- проходит ниже линии равновесия $As(+5)/As(+3)$, и окисление иодида мышьяком(+5) термодинамически запрещено. Разрешена обратная реакция, например,



при $2,25 < pH < 6,77$ или



при $pH > 11,6$. Запись молекулярных форм предоставляем читателям в качестве самостоятельного упражнения.

Недостатком диаграмм Пурбэ является то, что на них отсутствуют неустойчивые частицы. Так, на диаграмме форм брома (рис. 4.12) не представлены формы $\text{Br}(+1)$ и $\text{Br}(+3)$, термодинамически неустойчивые во всём интервале pH . Впрочем, это обходят, нанося соответствующие кривые пунктиром или другим цветом и т.п.

4.6.6. Особенности протекания ОВР с участием труднорастворимых соединений

4.6.6.1. Изменение E для труднорастворимых соединений

Как показано в главе 3, наличие осадка труднорастворимого соединения создаёт и поддерживает в растворе равновесную концентрацию ионов этого соединения. Это похоже на поддержание равновесных концентраций H^+ и OH^- за счёт автопротолиза воды.

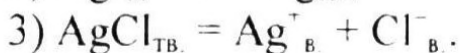
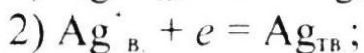
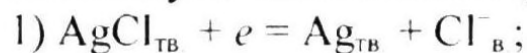
Рассмотрим конкретный пример: рассчитаем потенциал электрода, состоящего из серебряной пластины, помещённой в раствор над осадком труднорастворимой соли AgCl (произведение растворимости $K_{\text{л}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$). Концентрация ионов серебра $[\text{Ag}^+] = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$. Из уравнения Нёрнста $E = 0,80 + 0,059 \lg 1,26 \cdot 10^{-5} = 0,51 \text{ В}$ – отличие от E° почти $0,3 \text{ В}$, довольно значительное. Для менее растворимых солей оно ещё больше, например, для AgI ($K_{\text{л}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$) – около $0,5 \text{ В}$.

Поскольку избыток осадка поддерживает постоянную равновесную концентрацию ионов, электродный потенциал подобных электродов очень стабилен. Такие электроды (металл + труднорастворимая соль этого металла в равновесии с насыщенным раствором этой соли, общий вид полуреакции $\text{M}_y\text{X}_{z\text{тв.}} + yze = y\text{M}_{\text{тв.}} + z\text{X}_{\text{в.}}^y$) относят к *электродам 2-го рода*. *Электроды 1-го рода* – когда металл (или неметалл) находится в равновесии непосредственно с раствором его соли (соединения для неметалла): $\text{M}^{z+}_{\text{в.}} + ze = \text{M}_{\text{тв.}}$.

Все Δ, E отсчитываются относительно стандартного потенциала водородного электрода, принятого за ноль. На практике такой электрод неудобен – дорог, громоздок, требует источника газообразного водорода. Поэтому в качестве электродов сравнения в гальванических элементах используются электроды 2-го рода – хлорсеребряный и каломельный.

Хлорсеребряный электрод (рис. 4.13) состоит из покрытой слоем AgCl серебряной проволоки, помещённой в раствор KCl, содержащий избыток осадка AgCl. Хлорид калия – хорошо растворимая соль, сильный электролит, $KCl \rightarrow K^+_{\text{в}} + Cl^-_{\text{в}}$. Таким образом, электродная полуреакция $AgCl_{\text{тв.}} + e = Ag_{\text{тв.}} + Cl^-_{\text{в.}}$. В отличие от серебряного электрода, в котором электрон переносится на ион серебра в водном растворе, в хлорсеребряном перенос электрона происходит на ион серебра в кристаллической решётке AgCl – естественно, это разные состояния, энергетически, термодинамически и т. п., поэтому различаются и полуреакции, и термодинамические функции $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r E^\circ$. Стандартное состояние такого электрода – избытки $AgCl_{\text{тв.}}$ и $Ag_{\text{тв.}}$ при стандартной концентрации $[Cl^-] = 1$ моль/л. Рассчитаем стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода, зная $K_L(AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ и $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80$ В.

Используем закон Гесса. Пронумеруем процессы:



Интересующая нас полуреакция на хлорсеребряном электроде (1) = (2) + (3), и $\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ_2 + \Delta_r G^\circ_3 = -n_1 F E^\circ_1 = -n_2 F E^\circ_2 - RT \ln K_3$. Отсюда получаем, что $E^\circ_1 = [E^\circ_2 + (RT/F) \ln K_L] = 0,80 + 0,059 \lg 1,6 \cdot 10^{-10} = 0,22$ В.

В табл. 4.7 сравниваются серебряный и хлорсеребряный, каломельный и ртутный электроды.

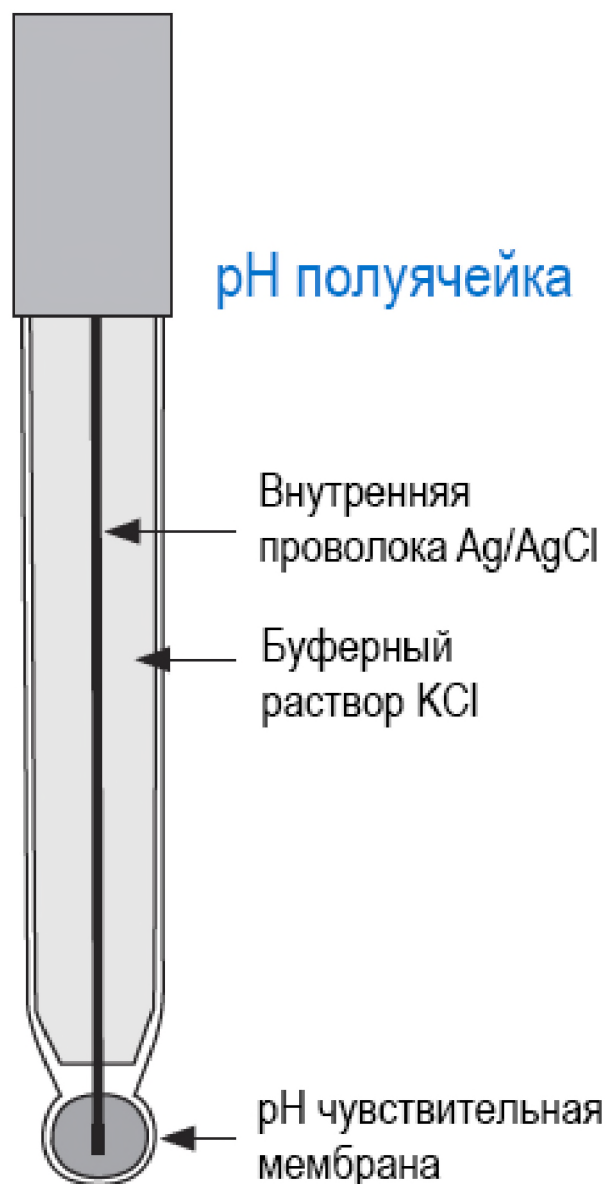


Электроды pH-метра: слева – стеклянный, определяющий $[H^+]$; справа – хлорсеребряный электрод сравнения

Таблица 4.7

Сравнение электродов 1-го и 2-го рода

Электрод	Полуреакция	E° , В
Серебряный	$Ag^+_{\text{в.}} + e = Ag_{\text{тв.}}$	0,80
Хлорсеребряный	$AgCl_{\text{тв.}} + e = Ag_{\text{тв.}} + Cl^-_{\text{в.}}$	0,22
Ртутный (Hg_2^{2+}/Hg)	$Hg_2^{2+}_{\text{в.}} + 2e = 2Hg_{\text{ж.}}$	0,79
Каломельный	$Hg_2Cl_{2\text{тв.}} + 2e = 2Hg_{\text{тв.}} + 2Cl^-_{\text{в.}}$	0,27



Каломельный электрод состоит из пластинки амальгамы (содержащей металлическую ртуть), покрытой слоем каломели – труднорастворимого хлорида ртути (+1), Hg_2Cl_2 ; пластинка помещается в раствор KCl , содержащий избыток осадка Hg_2Cl_2 . Концентрация раствора KCl в хлорсеребряном и каломельном электродах не обязательно равна 1 моль/л – используются и 0,1 М, и насыщенные по KCl растворы.

4.6.6.2. Смещение ОВ равновесий вследствие образования труднорастворимых соединений

Находящееся в ряду напряжений после водорода серебро, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}$, не реагирует с кислотами с выделением водорода, так как $\Delta_r E^\circ = -0,80 \text{ В} < 0$. Однако образование труднорастворимых солей сдвигает равновесие $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2$ вправо. Потенциал $E^\circ(\text{Ag}^+, \text{I}^-/\text{AgI}) = -0,15 \text{ В}$, для реакции с иодоводородной кислотой $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{AgI} + \text{H}_2$ $\Delta_r E^\circ = 0,15 \text{ В} > 0$, и эта реакция разрешена. Также разрешена реакция с сероводородом $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2$, $\Delta_r E^\circ = 0,65 \text{ В} > 0$.

В реакции диспропорционирования $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}(0) + \text{Hg}^{2+}$ равновесие смещено влево, $K = 6 \cdot 10^{-3}$; соединения $\text{Hg}(+1)$ более устойчивы, чем соединения $\text{Hg}(+2)$. Например, растворимый нитрат ртути(+1) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ устойчив в водных растворах. Но при добавлении к нему анионов, образующих с катионом Hg_2^{2+} труднорастворимые соединения Br^- , I^- , OH^- и т. д., равновесие смещается вправо и выпадают соответствующие осадки: HgBr_2 , HgI_2 , HgO и т. п.

Медь(+1) диспропорционирует до $\text{Cu}(0)$ до $\text{Cu}(+2)$: равновесие $\text{Cu}^+ = \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$ смещено вправо, $K = 5 \cdot 10^5$. Поэтому не существует устойчивых водных растворов соединений $\text{Cu}(+1)$. Однако образование труднорастворимых соединений: CuCl ($K_L = 10^{-7}$), CuI ($K_L = 10^{-11}$), Cu_2S ($K_L = 10^{-48}$), Cu_2O и других смещает равновесие диспропорционирования и позволяет получать эти соединения $\text{Cu}(+1)$ из водных растворов.

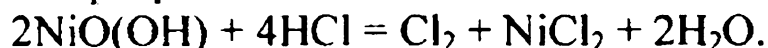
В последнем примере проявляется ещё одна особенность участия труднорастворимых соединений в ОВ равновесиях: их образование стабилизирует неустойчивые степени окисления. Медь(+1) – довольно сильный восстановитель, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ В}$, окисляющийся кислородом воздуха в нейтральной среде до меди(+2). Поэтому в водных растворах невозможно существование растворимых

форм $\text{Cu}(+1)$. Перевод в труднорастворимые соединения стабилизирует неустойчивую к диспропорционированию и окислению степень окисления меди(+1).

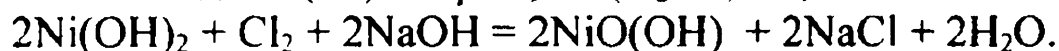
4.6.6.3. Стабилизация неустойчивых степеней окисления в труднорастворимых соединениях

Примеры такой стабилизации неустойчивых степеней окисления в труднорастворимых соединениях довольно многочисленны. Так, $\text{Fe}(+6)$ – очень сильный окислитель, $E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{Fe}^{3+}) = 1,9 \text{ В}$, и даже в щелочной среде $E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}, \text{FeO}(\text{OH})) = 0,72 \text{ В}$. Вследствие этого водные растворы соединений $\text{Fe}(+6)$ неустойчивы: они будут окислять воду до O_2 , см. разд. 4.6.5.4. Но достаточно просто получить труднорастворимый феррат(VI) BaFeO_4 . Очень сильный окислитель и $\text{Bi}(+5)$, $E^\circ(\text{NaBiO}_3, \text{H}^+/\text{BiO}^+) \geq 1,8 \text{ В}$. Но труднорастворимые висмутаты NaBiO_3 , KBiO_3 устойчивы к восстановлению.

Кобальт(+3) и никель(+3) – очень сильные окислители ($E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,8 \text{ В}$), окисляющие в кислой и нейтральной среде воду. Но их оксигидроксиды труднорастворимы, и соответствующий стандартный потенциал $E^\circ(\text{CoO}(\text{OH})/\text{Co}(\text{OH})_2) = 0,19 \text{ В}$ значительно ниже. Здесь потенциал $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ понижается вследствие сочетания двух факторов: образования труднорастворимых форм и увеличения pH . Как уже отмечалось в разд. 4.6.5.2, это позволяет получать из водных растворов соединения даже очень сильных окислителей. Так, $\text{NiO}(\text{OH})$, $E^\circ(\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}^{2+}, \text{H}^+) = 2,3 \text{ В}$, окисляет почти всё, кроме фтора. Естественно, он легко окисляет соляную кислоту



Однако в щелочной среде $E^\circ(\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2) = 0,78 \text{ В}$ и $\text{Ni}(+2)$ можно окислить до $\text{Ni}(+3)$ хлором, $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$:



Эта реакция используется как препаративный метод синтеза.

4.6.7. Особенности протекания ОВР с участием комплексных соединений

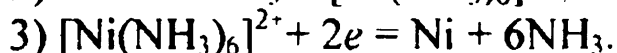
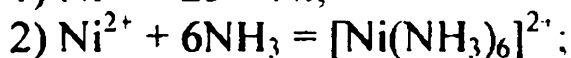
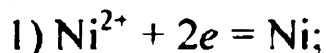
Устойчивые комплексы похожи на труднорастворимые соединения в том, что выводят определённые ионы из сферы ОВР. Поэтому их влияние на ОВР комплексов во многом похоже на рассмотренные выше особенности ОВР с участием труднорастворимых соединений: участие комплексов изменяет потенциалы ОВ равновесий,

сдвигает эти равновесия и стабилизирует неустойчивые степени окисления.

4.6.7.1. Изменение E для комплексных соединений

Наличие устойчивых комплексных форм позволяет выводить из сферы реакции незакомплексованные формы и поддерживать их очень низкие концентрации, что в свою очередь даёт возможность существенно изменять таким путём E и $\Delta_r E$, как и в случае трудно-растворимых соединений.

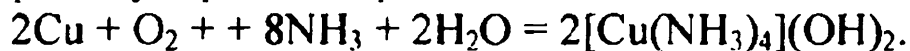
Рассмотрим пример: как изменится $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ В}$ для аммиачного комплекса? Константа устойчивости $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\beta_6 = 2 \cdot 10^8$.



Из закона Гесса (3) = (1) – (2), $\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2$.

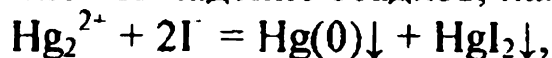
$E^\circ_3 = E^\circ_1 - (RT/2F)\ln\beta_6 = -0,48 \text{ В}$ – изменение на 0,25 В.

Для более прочных комплексов изменения потенциалов существенно больше. Например, для аммиачного комплекса меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\beta_4 = 8 \cdot 10^{12}$. Соответственно $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$, $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}) = -0,07 \text{ В}$. Кислород в щелочной среде, $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$, может окислить металлическую медь до $\text{Cu}(+2)$, но для этой ОВР мала величина $\Delta_r E^\circ$ – всего 0,06 В – и реально процесс не протекает при ст. у. В присутствии аммиака, $\Delta_r E^\circ = 0,47 \text{ В}$, равновесие $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^-$ сдвигается, окисление меди(0) до меди(+2) становится реально возможным и при ст. у. протекает реакция

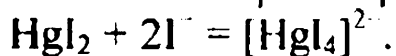


4.6.7.2. Смещение ОВ равновесий вследствие образования комплексных соединений

В разделе 4.6.6.2 уже приводился пример смещения равновесия диспропорционирования ртути(+1) $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}(0) + \text{Hg}^{2+}$ вправо при добавлении к системе анионов, образующих с ртутью(+2) трудно-растворимые соединения HgBr_2 , HgI_2 и другие. Такой же эффект достигается и при добавлении лигандов, образующих с Hg^{2+} прочные комплексы. Любопытно, что ионы Br^- , I^- вызывают последовательное выпадение осадков, например,



и только потом растворение осадка с образованием комплекса



При быстром добавлении избытка иодида возможно образование комплекса без наблюдаемого осаждения.

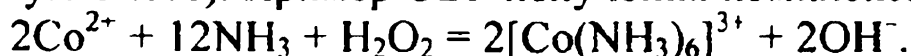
На смещении равновесия окисления при комплексообразовании основан метод перевода золота в растворимое состояние. Как благородный металл золото не окисляется кислородом. Но золото(+1) образует прочный комплекс с цианидом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $\beta_2 = 2 \cdot 10^{38}$. Вследствие этого константа равновесия ОВР



весьма велика (предоставляем читателям самостоятельно оценить её, используя приведённую выше константу устойчивости комплекса и потенциалы $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$).

4.6.7.3. Стабилизация неустойчивых степеней окисления в комплексных соединениях

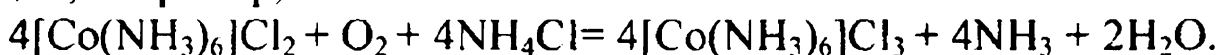
Образование прочных комплексов стабилизирует неустойчивые степени окисления за счёт изменения соответствующих электродных потенциалов и смещения равновесий, так же, как и образование труднорастворимых соединений. Так, $\text{Co}(+3)$ – очень сильный окислитель, $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,8 \text{ В}$, окисляет воду. Однако комплексы $\text{Co}(+3)$ со многими лигандами, в частности, с содержащими азот в качестве донорного атома, устойчивее аналогичных комплексов $\text{Co}(+2)$: например, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\beta_6 = 2 \cdot 10^{35}$, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\beta_6 = 2 \cdot 10^4$. Поэтому для аммиачных комплексов $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0,18 \text{ В}$, т. е. $\text{Co}(+3)$ в форме аммиачного комплекса совершенно устойчив в водных растворах. Такое смещение равновесия используется как метод синтеза комплексных соединений $\text{Co}(+3)$. Некомплексных устойчивых растворимых соединений $\text{Co}(+3)$ не существует, поэтому в качестве исходных реагентов приходится использовать соли $\text{Co}(+2)$. Далее к соли $\text{Co}(+2)$ добавляются требуемые лиганды, и реакционную смесь окисляют удобным окислителем (исторически – кислородом воздуха; в современных методиках используется пероксид водорода, продукт его восстановления – вода – не загрязняет реакционную смесь). Пример ОВР получения комплекса кобальта(+3):



Пример стабилизации низкой степени окисления, неустойчивой к окислению – стабилизация $\text{Cu}(+1)$ в комплексных соединениях. Неустойчивая к диспропорционированию и окислению $\text{Cu}(I)$ стабилизируется в прочных комплексах: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $\beta_2 = 7 \cdot 10^{10}$; $[\text{CuI}_2]$, $\beta_2 = 6 \cdot 10^8$; $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $\beta_2 = 2 \cdot 10^{12}$; $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, $\beta_2 = 1 \cdot 10^{24}$ и т. п. Вследствие комплексообразования потенциал $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ В}$ изменяется до $E^\circ(\text{Cu}^{2+}, 2\text{I}^-/[\text{CuI}_2]) = 0,69 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}, 2\text{I}^-/[\text{Cu}(\text{CN})_2]) = 1,11 \text{ В}$ и т. д., т. е. восстановительные свойства $\text{Cu}(+1)$ в комплексах ослабевают тем сильнее, чем устойчивее комплекс.

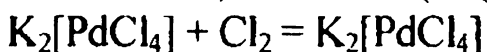
4.6.7.4. ОВР с сохранением внутренней сферы

Для прочных комплексов возможны ОВР с сохранением внутренней координационной сферы. Выше уже упоминалось, что многие комплексы $\text{Co}(+3)$ гораздо прочнее аналогичных комплексов $\text{Co}(+2)$, поэтому можно окислить последние с сохранением координации, например,

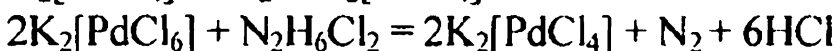


Некоторые комплексы, для которых примерно сопоставима устойчивость и окисленной, и восстановленной форм, можно обратимо и окислить, и восстановить без нарушения первой координационной сферы. Например, для цианидных комплексов железа $(+3)$ и $(+2)$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\beta_6 = 8 \cdot 10^{43}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\beta_6 = 8 \cdot 10^{36}$ – оба комплекса очень устойчивы, $E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,54 \text{ В}$ (для сравнения $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$), и возможно провести как восстановление первого, так и окисление второго с сохранением внутренней координационной сферы, используя соответствующие окислители и восстановители.

Ещё один подобный пример – хлорокомплексы платины и палладия $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}$, $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$ ($E^\circ([\text{PdCl}_6]^{2-}/[\text{PdCl}_4]^{2-}) = 1,29 \text{ В}$):



окисление;



восстановление.

4.6.8. Влияние кинетических факторов

Кинетические факторы проявляются и в том, что из возможных параллельных маршрутов ОВР не всегда реализуются термодинамически самые выгодные (т. е. с наибольшей величиной $\Delta_r E$), и во влиянии концентраций, температуры, pH на протекание ОВР – примеры уже приведены в соответствующих разделах выше. Здесь рас-

смотрим ещё один пример – проявления кинетического фактора при восстановлении перхлорат-иона.

Как изменяются окислительные свойства кислородных кислот хлора и их анионов ClO_n с увеличением n от 1 до 4, т. е. с возрастанием степени окисления хлора с (+1) до (+7)? Казалось бы, чем выше степень окисления, тем сильнее окислительные свойства. На самом деле, для всех анионов в кислой среде величины стандартных потенциалов близки и составляют в кислой среде $\sim 1,5$ В, см. табл. 4.8.

Таблица 4.8

Сравнение стандартных электродных потенциалов $E^\circ(\text{ClO}_n^-, \text{H}^+/\text{Cl}^-)$

Анион	$\text{HClO}^-/\text{Cl}^-$	$\text{HClO}_2^-/\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$
E°	1,49	1,56	1,47	1,39

По величине $E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-)$ почти не уступает остальным оксоанионам хлора и соответствует сильным окислителям, на уровне перманганат-иона. Но в действительности ион ClO_4^- почти не проявляет окислительных свойств в водных растворах, за исключением реакций с такими сильнейшими окислителями, как, например, Ti^{3+} . Причина этого – в симметричном тетраэдрическом строении перхлорат-иона и малом радиусе атома хлора. В результате центральный атом хлора в ClO_4^- экранирован четырьмя концевыми атомами кислорода, и электронный перенос на $\text{Cl}(+7)$ затруднён. Примечательно, что для иона BrO_4^- ($E^\circ(\text{BrO}_4^-, \text{H}^+/\text{Br}^-) = 1,72$ В) никаких кинетических затруднений в ОВР не наблюдается – его сильнейшие окислительные свойства проявляются в растворах легко и энергично. Причина в большом атомном радиусе брома, в результате чего четыре атома кислорода не могут его достаточно эффективно экранировать.

Энергично проявляют окислительные свойства концентрированные растворы хлорной кислоты – в них в заметной концентрации находятся ионы H_2ClO_4^+ и другие ассоциаты, для которых экранирование меньше. Высокая температура также снимает кинетические затруднения, поэтому в твёрдом и расплавленном состоянии перхлораты энергично проявляют окислительные свойства.

4.7. Определение продуктов ОВР

Для определения продуктов ОВР в первую очередь нужно определить окислитель и восстановитель. Затем – возможные продукты восстановления окислителя и окисления восстановителя, а также ΔE потенциально возможных реакций. Реакции, для которых $\Delta E > 0$ разрешены. Но если имеется несколько разрешённых реакций, то в общем случае выбрать между ними нельзя, так как трудно учесть кинетические факторы. Требуются знания химических свойств соединений.

Тем не менее можно использовать некоторые общие соображения – рассмотрим их на конкретных примерах.

Пример 1. Определить продукты реакции между перманганатом калия $KMnO_4$ и сульфитом натрия Na_2SO_3 в водном растворе в нейтральной среде.

Степень окисления марганца в $KMnO_4$ +7, высшая – перманганат может быть только окислителем, принимать электроны. В сульфите сера находится в промежуточной степени окисления, +4, и в принципе может быть как окислителем, так и восстановителем (хотя минимальные «школьные» знания химии позволяют определить, что, конечно, восстановительные свойства для сульфитов выражены гораздо в большей степени). Но даже совсем не зная конкретных химических свойств соединений серы(+4), из того факта, что первый реагент может быть только окислителем, однозначно следует вывод о том, что здесь Na_2SO_3 – восстановитель.

Далее следует определить, до каких степеней окисления восстановится окислитель и окислится восстановитель и какие конкретно соединения образуются в результате ОВР. Даже не зная конкретных химических свойств соединений серы, из одних только электронных конфигураций можно заключить, что для серы устойчивыми могут быть соединения в чётных степенях окисления (–2), (0), (+2), (+4), (+6). В данной реакции при окислении серы(+4) может образоваться только сера(+6) – сульфаты или серная кислота. Предсказать продукт восстановления марганца(+7) «из общих соображений» не получится – нужно знать, что в нейтральной среде перманганат восстанавливается до марганца(+4) в форме MnO_2 . Далее нужно составить уравнение реакции, что подробно разобрано в разделе 4.2.

Пример 2. Определить продукты реакции между хлоратом натрия NaClO_3 и сероводородом H_2S в водном растворе в кислой среде.

В H_2S сера находится в низшей степени окисления $\text{S}(-2)$ – это однозначно восстановитель. Хотя в хлорате хлор находится в промежуточной степени окисления $(+5)$ и в принципе может быть восстановителем, но стандартные электродные потенциалы восстановления ClO_3^- до разных продуктов весьма высоки. Здесь хлорат – окислитель. Далее возникает много вариантов. Сероводород может быть в принципе окислен до $\text{S}(0)$, S^{+4}O_2 , $\text{S}^{+6}\text{O}_4^{2-}$. Хлорат может быть в принципе восстановлен в кислой среде до $\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$, HCl^{+1}O , Cl_2 , Cl . И все комбинации реакций термодинамически разрешены. Какие же продукты ОВР следует выбрать?

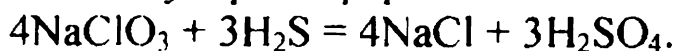
Обратим внимание, что и $\text{S}(0)$, и $\text{S}(+4)$ тоже обладают восстановительными свойствами, и в свою очередь могут быть окислены хлоратом – следовательно, можно ожидать (если по каким-то причинам для некоторых реакций не возникнут кинетические затруднения), что ОВР не остановится на промежуточных степенях окисления серы, и она будет окислена до высшей степени окисления, $\text{S}(+6)$.

В свою очередь, соединения хлора в промежуточных степенях окисления $(+3)$ и $(+1)$ – не менее (и даже более) сильные окислители, чем исходный хлорат, и вряд ли восстановление $\text{Cl}(+5)$ остановится на этих промежуточных степенях окисления. Молекулярный хлор также достаточно сильный окислитель ($E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$), чтобы окислить сероводород.

Итак, в качестве наиболее вероятных продуктов можно предложить серу в высшей, а хлор в низшей степени окисления – $\text{S}(+6)$ (серная кислота или сульфат) и $\text{Cl}(-1)$ (соляная кислота или хлорид). Определить конкретные формы серы и хлора можно только из уравнения реакции. Составим уравнение ОВР по изложенному в разделе 4.2.3 алгоритму (промежуточные стадии опущены):



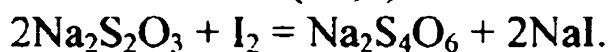
В молекулярной форме



Итак, при недостаточных знаниях окислительно-восстановительных свойств конкретных соединений можно посоветовать выбирать и окисление, и восстановление до конца, высшей и низшей степеней окисления – хотя это не всегда будет верно. Отме-

тим и такой нюанс: если какой-то промежуточный продукт ОВР уходит из фазы переменного состава (как говорят, «из сферы реакции»), то реакция может остановиться на таком продукте. В рассмотренном выше примере это может быть твёрдая $S(0)$ и газообразный Cl_2 .

Но предложить правильные продукты ОВР из общих соображений, без знания конкретных химических свойств, можно не всегда. Например, весьма трудно предугадать, что реакция окисления тиосульфата иодом количественно проходит до окисления серы до степени окисления $S(+2,5)$:



Вопросы для самопроверки

К разд. 4.1

1. Дайте определения понятиям: окислительно-восстановительная реакция; окислитель; восстановитель.

2. Дайте определение понятиям: окисление; восстановление.

3. Определите степени окисления элементов в $LiCl$, $Ca(ClO)_2$, $Al(ClO_2)_3$, $KClO_3$, $Ba(ClO_4)_2$, ClF_5 , PCl_3 , ICl .

4. Определите степени окисления элементов в Al_2S_3 , SO_2 , S_2Cl_2 , Na_2SO_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, SF_6 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 .

5. Определите степени окисления элементов в Li_3N , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , NH_4HSO_4 , N_2O_3 , $Ba(NO_2)_2$, $Fe(NO_3)_3$.

6. Определите степени окисления элементов в PH_3 , Mg_3P_2 , PCl_5 , H_3PO_2 , KH_2PO_3 , $NaPO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $HAsO_2$, $Bi(NO_3)_3$, $NaBiO_3$.

7. Определите степени окисления элементов в Mg_2Si , SiO_2 , Na_2SiO_3 , H_4SiO_4 , Mg_2SiO_4 , $Ca_3Si_2O_7$, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$.

8. Определите степени окисления элементов в O_3 , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2F_2 , $Na_2S_2O_7$, $Na_2S_2O_8$.

9. Приведите свои примеры межмолекулярной и внутримолекулярной ОВ-реакции.

10. Для вашего примера межмолекулярной реакции укажите окислитель и восстановитель, их восстановленную и окисленную форму, напишите полуреакции окисления и восстановления.

11. Может ли сульфид-ион быть окислителем? Почему?

12. Может ли перманганат-ион быть восстановителем по $\text{Mn}(+7)$? По $\text{O}(-2)$?

13. Может ли серная кислота быть окислителем по $\text{S}(+6)$? Восстановителем по $\text{S}(+6)$?

14. По каким элементам серная кислота может быть окислителем?

15. Аммиак – окислитель или восстановитель?

16. H_2S и сульфиды – окислители или восстановители?

17. SO_2 и сульфиты – окислители или восстановители?

18. HNO_2 и нитриты – окислители или восстановители?

19. Приведите примеры реакций, в которых сера(0):

а) окислитель;

б) восстановитель;

в) диспропорционирует.

20. Приведите примеры реакций, в которых I_2 :

а) окислитель;

б) восстановитель;

в) диспропорционирует.

К разд. 4.2

1. Для реакции $\text{Fe}^{3+} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2$ укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, напишите уравнения полуреакций окисления и восстановления.

2. Для реакции восстановления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до Cr^{3+} с Na_2SO_3 в кислой среде укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, напишите уравнения полуреакций окисления и восстановления.

3. Укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, напишите уравнения полуреакций окисления и восстановления для реакции восстановления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до Cr^{3+} с Na_2SO_3 в нейтральной и щелочной средах, учитывая, что $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен.

4. Для реакции между HClO_3 и Na_2S до $\text{Cl}(-1)$ и $\text{S}(+6)$ укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, напишите уравнения полуреакций окисления и восстановления.

5. Для реакции между H_2O_2 и Na_2SO_3 в нейтральной среде укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, напишите уравнения полуреакций окисления и восстановления.

К разд. 4.3

1. Дайте определения понятиям: гальванический элемент; катод; анод; катодный процесс; анодный процесс.

2. Как выражается ЭДС гальванического элемента через энергию Гиббса протекающей в элементе реакции?

3. Докажите, что понятия электродных потенциалов и их разности можно применять не только при рассмотрении гальванических элементов, но и термодинамики проводимых обычным образом (в колбе, стакане) ОВР.

4. Чем отличаются величины электродного потенциала E и стандартного электродного потенциала E° ?

5. Зависят ли от температуры: $\Delta_r G^\circ$ E° $\Delta_r G$ E $\Delta_r E^\circ$ $\Delta_r E$?

6. Зависят ли от концентрации: $\Delta_r G^\circ$ E° $\Delta_r G$ E $\Delta_r E^\circ$ $\Delta_r E$?

7. Запишите уравнение Нёрнста для полуреакции $\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$.

8. Запишите уравнение Нёрнста для полуреакции $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

9. Запишите уравнение Нёрнста для реакции, протекающей в медь-цинковом гальваническом элементе.

10. Определите величину E для полупроцесса $\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$ для $[\text{Pb}^{2+}] = 0,001$ моль/л.

11. Определите величину E для полупроцесса $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ для $p\text{H} = 10$. Изменится ли эта величина, если стехиометрические коэффициенты разделить на 2?

12. При какой концентрации $[\text{Bi}^{3+}]$ электродный потенциал полуреакции $\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$ равен 0 ($E^\circ(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) = 0,32$ В)?

13. Что общего и в чём состоят отличия между гальваническими элементами, аккумуляторами и топливными элементами?

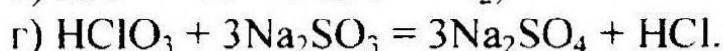
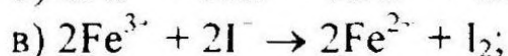
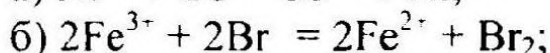
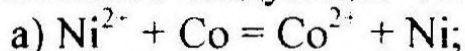
14. Запишите уравнение ОВР, протекающей в водородном топливном элементе.

15. Какой из электродов является катодом в концентрационном медном электроде – с большей или меньшей концентрацией Cu^{2+} ?

16. Какой из электродов является катодом в концентрационном водородном электроде – с большим или меньшим значением pH ?

К разд. 4.4

1. Из справочных данных по стандартным электродным потенциалам определите, возможны ли для стандартных состояний всех участников следующие ОВР:



2. Возможно ли для стандартных состояний всех участников ОВР окисление HBr до Br_2 в кислой среде перманганатом калия? Диоксидом марганца?

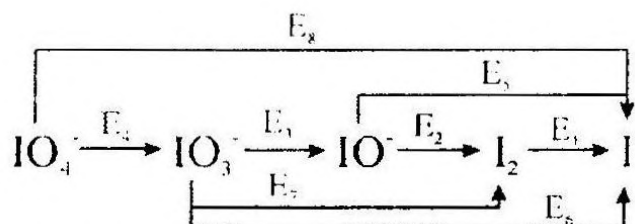
3. Возможно ли для стандартных состояний всех участников ОВР восстановление сульфата до сульфита водородом? Цинком?

4. Возможна ли для стандартных состояний всех участников ОВР $Sn + Pb^{2+} = Pb + Sn^{2+}$? Возможна ли эта же реакция, если $[Sn^{2+}] = 0,1$ моль/л, $[Pb^{2+}] = 0,001$ моль/л?

5. При каком pH возможно (при стандартных состояниях всех участников, кроме H^+/OH^-), диспропорционирование Cl_2 до Cl^- и ClO^- ?

6. Зная $E^\circ(Ti^{3+}/Ti) = 1,28$ В и $E^\circ(Ti^{+}/Ti) = -0,34$ В, найти $E^\circ(Ti^{3+}/Ti)$.

7. Пользуясь табличными данными, составьте диаграмму Латимера для соединений иода в щелочной среде (замените E на численные значения):



Пользуясь составленной диаграммой, укажите, какие формы иода будут неустойчивы и склонны к диспропорционированию в щелочной среде. Ответ подтвердите соответствующими величинами $\Delta_r E^\circ$.

8. Из диаграммы Латимера для кислой среды определите:



а) Величину стандартного электродного потенциала E° для полуреакции $\text{NO}_3^- + 8e + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$.

б) Величину электродного потенциала E для этой полуреакции при $pH = 10$ (остальные вещества – по 1 моль / л).

в) Возможно ли диспропорционирование NO в кислой среде и на какие продукты? Напишите уравнения реакций и соответствующие $\Delta_r E^\circ$.

К разд. 4.5

1. Назовите самый сильный окислитель и самый сильный восстановитель.

2. Из ряда электрохимических напряжений металлов определите, может ли Co вытеснить из солей M^{2+} , для $M = \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Cu}$?

3. Из ряда электрохимических напряжений металлов определите, возможна ли для стандартных состояний всех участников ОВР $M + 2\text{H}^+ = M^{2+} + \text{H}_2$, если M : а) Ba; б) Cu в) Fe; г) Mg; д) Zn; е) Hg.

К разд. 4.6

1. Запишите все возможные ОВР окисления HI до I_2 хлорноватистой кислотой, HClO . Определите, разрешены ли они термодинамически.

2. Запишите уравнения реакций азотной кислоты (конц. и разб.) с Mg, Cu и S.

3. Запишите уравнения реакций серной кислоты (конц. и разб.) с Mg, Cu и S.

4. Определите потенциал серебряной проволоки, помещённой в насыщенный раствор AgBr.

5. Определите потенциал хлорсеребряного электрода, в котором $[\text{KCl}] = 0,1$ моль/л.

6. Из данных по $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ и произведению растворимости AgI, определите E° иодсеребряного электрода.

К разд. 4.7

1. Определите продукты реакции между NaClO_3 и K_2SO_3 в кислой и щелочной средах.

2. Запишите уравнения реакций между $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Na_2S в кислой, нейтральной и щелочной средах. Определите, разрешены ли они термодинамически.

4.8. Заключение

ОВР – процессы с переносом электронов от восстановителя к окислителю; в них всегда присутствуют две сопряжённых ОВ-пары. ОВР складываются из полуреакций восстановления окислителя и окисления восстановителя. Пространственное разделение полуреакций окисления и восстановления приводит к появлению электродных потенциалов и позволяет преобразовывать химическую энергию ОВР непосредственно в электрическую в гальванических элементах: на катоде (с большим потенциалом) происходит восстановление окислителя, на аноде (с меньшим потенциалом) окисление восстановителя; $\Delta_r E = E_k - E_a$. Величины E° сведены (для катодных полуреакций) в справочные данные. Энергия Гиббса ОВР и ЭДС связаны уравнением $\Delta_r G = -nF\Delta_r E$. ОВР термодинамически разрешены, если $\Delta_r E > 0$. Величины стандартных катодных потенциалов сведены в справочные данные, для оценки протекания ОВР удобно использовать их в виде диаграмм Латимера и Фроста. Потенциалы E и $\Delta_r E$ зависят от концентраций по уравнению Нёрнста: $\Delta_r E = \Delta_r E^\circ + (RT/nF)\ln(\Pi_{Ox}/\Pi_{Red})$.

Обратный процессу в гальваническом элементе процесс – электролиз, протекание ОВР за счёт внешнего источника электрической энергии. Принцип работы гальванического элемента широко применяется в аккумуляторах (многократных гальванических элементах) и топливных элементах (гальванических элементах с подводом реагентов).

На протекание ОВР влияют концентрации участников реакции, температура, часто pH среды. Величины электродных потенциалов существенно зависят от pH , если среди участников полуреакции имеются H^+ или OH^- . Образование труднорастворимых и комплексных соединений также изменяет величины электродных потенциалов. Обобщённой наглядной формой представления ОВ и кислотно-основных свойств являются диаграммы Пурбэ.

Список литературы

Основная литература

Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. М. : Высш. шк., 1990.

Третьяков Ю. Д., Мартыненко А. И., Григорьев А. Н., Цивадзе А. Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. Т. 1, 2. М. : Изд. МГУ. 2007.

Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : Академия, 2004–2007. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии. 2004. Т.2: Химия непереходных элементов. 2004. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1, 2. 2007.

Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. М. : Химия, 1987.

Дополнительная литература

Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 1, 2. М. : Бином. 2008.

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М. : Химия, 2000.

Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М. : Высш. шк., 2009.

Общая химия / Под ред. Е. М. Соколовской. М. : Изд-во МГУ, 1989.

Угай Я. О. Общая химия. М. : Высш. шк., 1997.

Угай Я. О. Общая и неорганическая химия. М. : Высш. шк., 2000.

Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия. СПб. : Химия, 1997.

Павлов Н. Н. Общая и неорганическая химия. М. : Дрофа, 2002.

Чупахин А. П. Химический процесс: энергетика и равновесие. Новосибирск : НГУ, 2006.

Чупахин А. П., Коренев С. В., Федотова Т. Д. Химия в НГУ. Физическая химия. Новосибирск : НГУ, 2012.

Емельянов В. А., Наумов Н. Г., Федотова Т. Д. Химия в НГУ. Неорганическая химия. Новосибирск : НГУ, 2012.

Шрайвер П., Эткинс П. Неорганическая химия. М. : Мир, 2004. Т. 1, 2.

Хаускрофт К. Е., Констебл Э. К. Современный курс общей химии. М. : Мир, 2002.

Кемпбелл Дж. Современная общая химия. М. : Мир, 1975. Т. 1–3.

Бажин Н. М., Пармон В. И. Начала физической химии. Новосибирск : НГУ, 2006.

Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л. : Химия, 1973.

Михайлов В. А., Сорокина О. В., Савинкина Е. В., Давыдова М. Н. Под ред. А. Ю. Цивадзе. Химическое равновесие. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.

Морозов И. В., Болталин А. И., Карпова Е. В. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие. М. : Изд. МГУ, 2003.

Амиров Р. Р., Зиятдинова, А. Б., Журавлева Ю. И. Окислительно-восстановительные процессы. Учебно-методическое пособие. Казань : Казанский университет, 2013.

Ардашникова Е. И., Мазо Г. Н., Тамм М. Е. Сборник задач по неорганической химии. М. : Изд. Центр «Академия», 2008.

Крылова Л. Ф., Костин Г. А., Шамовская Г. И. Физическая химия-1. Сборник задач. Учебно-методическое пособие. Новосибирск : НГУ, 2014.

Суворов А. В., Никольский А. Б. Вопросы и задачи по общей химии. СПб. : Химиздат, 2002.

Благодарности

Автор благодарит доц. А. И. Губанова за позитивные замечания, позволившие существенно улучшить структуру и содержание главы 4, доц. И. В. Ельцова за подготовку части рисунков и проф. С. В. Коренева за рецензирование рукописи и полезные замечания. Выражаю признательность всем коллегам по кафедре общей химии НГУ – без повседневных конструктивных дискуссий с ними и общей благожелательной атмосферы на кафедре пособие вряд ли бы появилось. Отдельное спасибо однокурсникам по ФЕН НГУ 1969–1974 за поддержку в трудный период.

Учебное издание

Чупахин Алексей Павлович

Ионные равновесия в водных растворах

Учебное пособие

Редактор Д. М. Валова

Подписано в печать 11.12.2015 г.
Формат 60х84 1/16. Уч.-изд. л. 17,1. Усл. печ. л. 15,9.
Тираж 250 экз. Заказ № 309
Редакционно-издательский центр ИГУ
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

ISBN 978-5-4437-0465-4



9 785443 704654