

# Растворы (часть 2)

Электролитическая диссоциация.

Теории кислот и оснований.

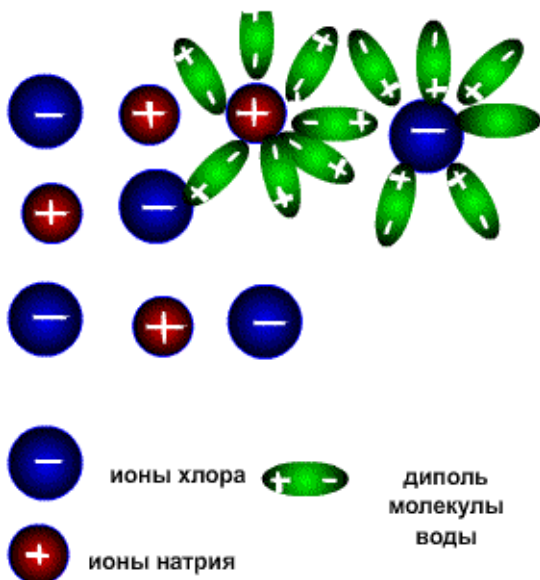
# На каком языке говорить о растворах?



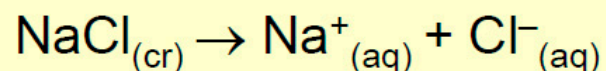
Варкалось. Хливкие шорьки  
Пырялись по наве,  
И хрюкотали зелюки,  
Как мюмзики в мове.

О бойся Бармаглота, сын!  
Он так свиреп и дик,  
А в глуше рымит исполин --  
Злопастный Брандашмыг

# Электролитическая диссоциация



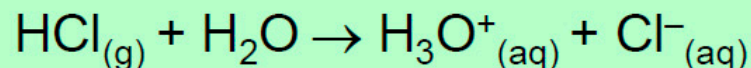
1. Ионные соединения.



Ион-дипольное взаимодействие с растворителем:

- разрушение кристаллической решетки
- гидратация ионов

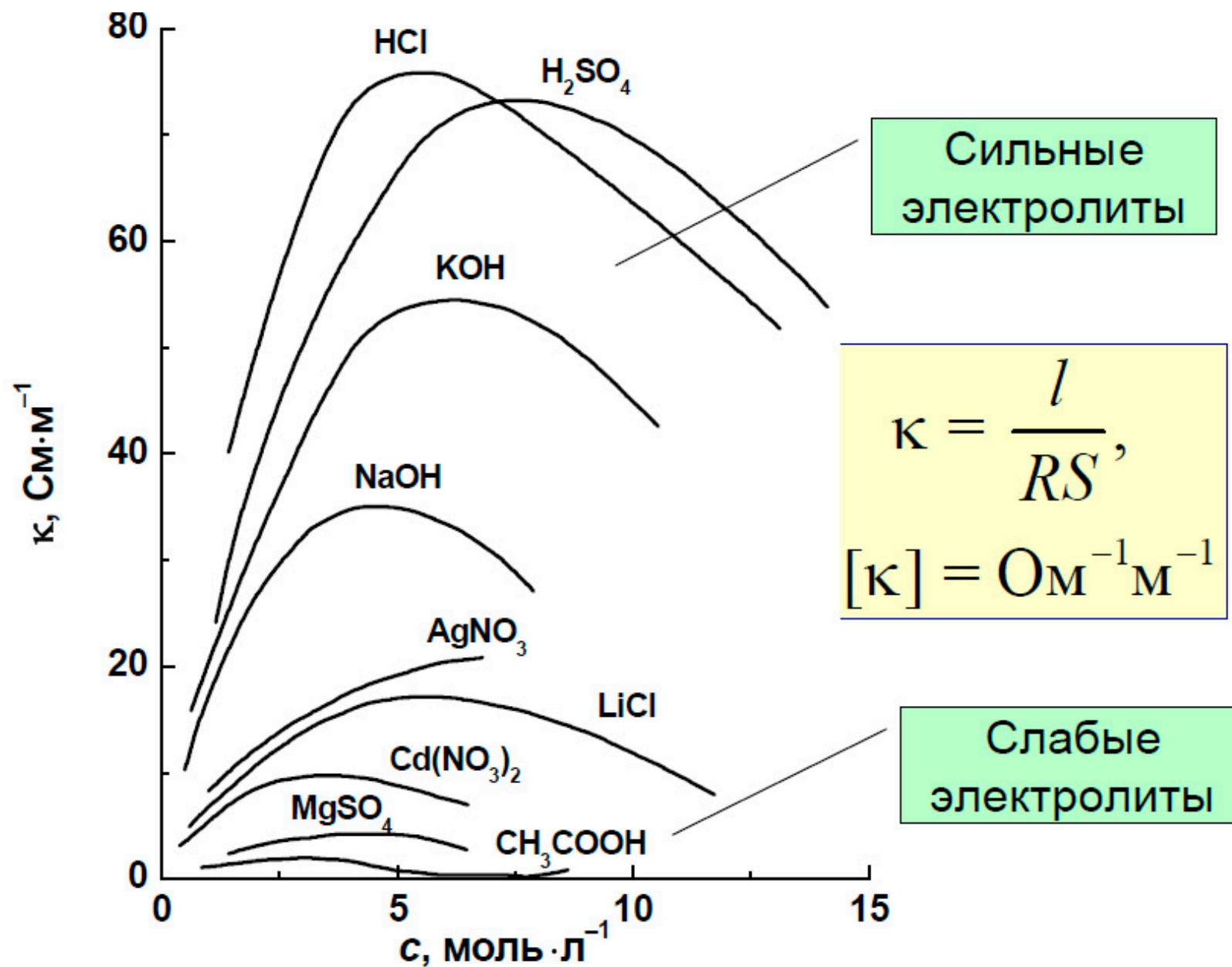
2. Молекулярные соединения.



- разрыв ковалентной связи
- протонирование воды
- гидратация ионов

- В 1887 г. С.Аррениусом и В.Оствальдом создана теория электролитической диссоциации.
- С.Аррениус: физическая теория растворов, в растворах находятся свободные ионы.
- И.А.Каблуков и В.А.Кистяковский: химическая теория растворов Д.И.Менделеева - при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого электролит диссоциирует на ионы.

# Сильные и слабые электролиты



Степень диссоциации (число распавшихся по отношению к общему количеству молекул) зависит от **природы растворенного вещества, природы растворителя (полярности, диэлектрической проницаемости), концентрации раствора, температуры, наличия одноименного иона...**

Электролиты	Сильные	Слабые
Кислоты	HCl, HBr, HI, HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S, HCN, HNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , HClO, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и органические кислоты
Основания	KOH, NaOH, Ca(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub>	растворимые: NH <sub>3</sub> , амины; нерастворимые: большинство гидроксидов металлов (Al(OH) <sub>3</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub> )
Соли	NaCl, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — почти все соли, в том числе и комплексные: [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub> ⇌ ⇌ (Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HgCl <sub>2</sub> ; комплексные ионы, например: [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> ⇌ Cu <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub>
Основные характеристики	Кажущаяся степень диссоциации ( $\alpha_{\text{каж}}$ ), активность ( $a$ ), коэффициент активности ( $\gamma$ ), ионная сила раствора ( $I$ )	Степень диссоциации ( $\alpha$ ), константа диссоциации ( $K_{\text{дисс}}$ ), концентрация ( $C$ ), при больших концентрациях — активность ( $a$ )

Слабые электролиты при ~0.1 М имеют степень диссоциации <0.3%

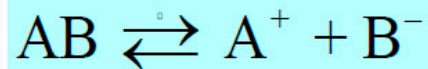
Сильные электролиты (почти) полностью диссоциируют на ионы, для них степень диссоциации >0.3 (не рассматривают константу диссоциации, но вводят кажущуюся степень диссоциации).

# Константа диссоциации (слабые электролиты)



$$K = K_{\text{дисс}} = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$$

Для бинарного электролита



$$[A^+] = [B^-] = \alpha c, \quad [AB] = c(1 - \alpha)$$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \stackrel{\alpha < 0.01}{\approx} \alpha^2 c \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Для изотонического коэффициента:

$$(1 - \alpha)C + n\alpha C, \quad \alpha = (i - 1)/(n - 1)$$

# Ионная сила раствора

- Ионная сила раствора (сильные электролиты) — мера «интенсивности электрического поля», создаваемого ионами в растворе, полусумма произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n c_B z_B^2$$

- В теории сильных электролитов Дебая - Хюккеля существует связь между коэффициентом активности иона и ионной силой раствора:

$$\log(\gamma_i) = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности,  $A$  — постоянная, не зависящая от заряда иона и ионной силы раствора, но зависящая от диэлектрической постоянной растворителя и температуры

# Диэлектрическая проницаемость

	$\epsilon$
аммиак	25
ацетон	21.7
бензол	2.3
вода	81.7
$\text{CH}_3\text{COOH}$	6.2
$\text{H}_2\text{SO}_4$	100
$\text{SO}_2$ (ж)	15.4



# Произведение растворимости

Равновесие в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита можно записать следующим образом:



Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР):

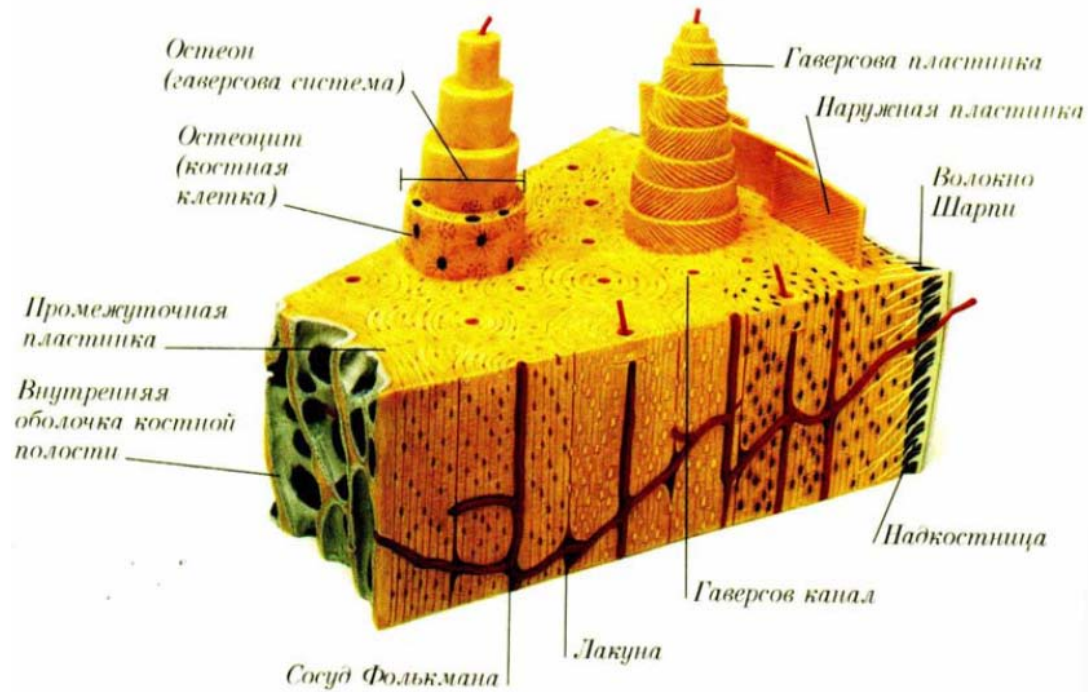
$$K = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB_{\text{тв}}}} = C_{A^+} C_{B^-} = \text{ПР}_{AB} = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right). \quad (1.65)$$

В этом уравнении преобразования сделаны в предположении, что  $a_{AB} = 1$ ,  $a_{(\text{ионов})} = C$ , так как  $C \ll 1$ . Используя уравнение изотермы химической реакции (1.31) для этого равновесия, можно определить условия выпадения и растворения осадка, если  $C'$  — концентрации ионов в растворе:

Растворение происходит самопроизвольно:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(C'_{A^+} C'_{B^-}) < 0$   
 $\Delta G = -RT \ln \text{ПР} + RT \ln(C'_{A^+} C'_{B^-}) < 0$

Условие выпадения осадка:	$C'_{A^+} C'_{B^-} > \text{ПР}$
Условие растворения осадка:	$C'_{A^+} C'_{B^-} < \text{ПР}$

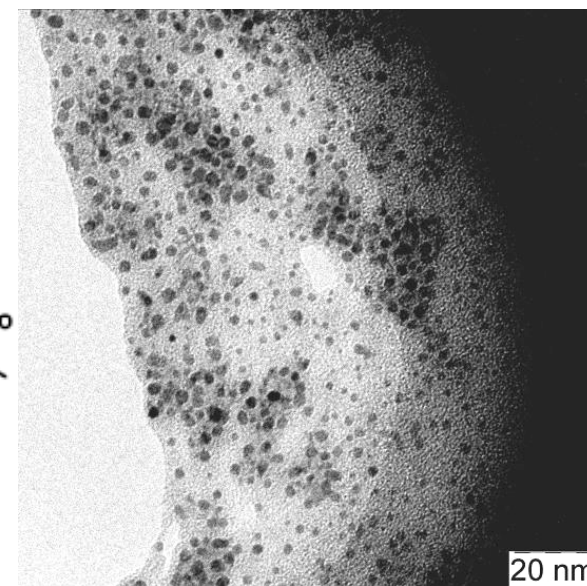
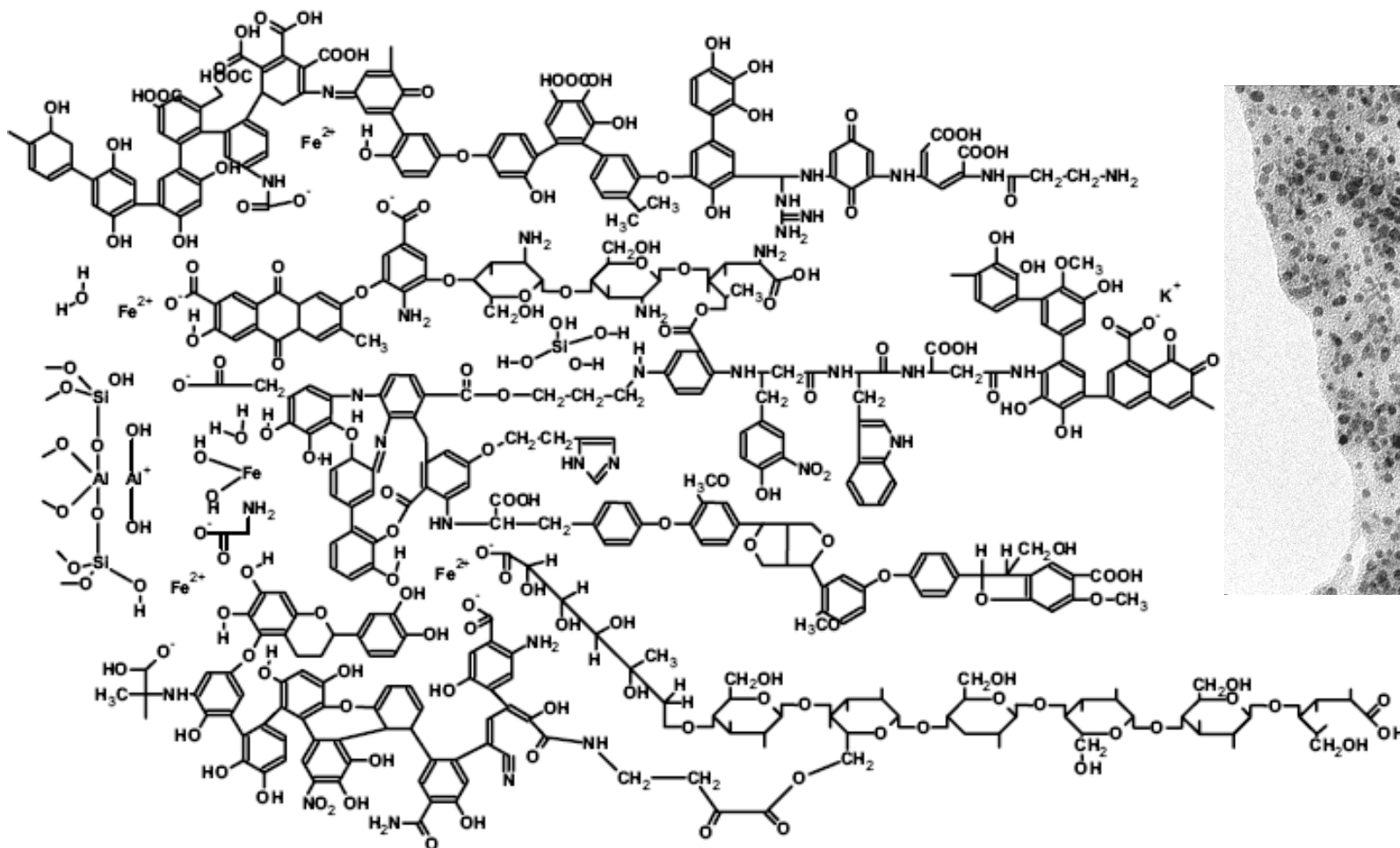
# Гидроксиапатит



Химическая формула	Обозначение	Ca/P	Интервал pH	pPP (37 °C)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCPM	0.5		раств.
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCP	0.5	< 1.5	раств.
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1		6.63
$\text{CaHPO}_4$	DCP (CP)	1	2 – 4	7.02
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP	1.33	6 – 7	95.9
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1.5 – 1.67	> 5	117.2
Аморфный	ACP	1.33–1.67		
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ( $\alpha$ -, $\beta$ -)	$\alpha$ -, $\beta$ -TCP ( $\text{C}_3\text{P}$ )	1.5		29.5
$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	TetCP ( $\text{C}_4\text{P}$ )	2		42.4

$$\text{pIP(плазмы крови)} = -\lg ([\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}^-]^2) = 96$$

# Гуминовые кислоты – «ветвистые» полиэлектролиты



# Кислоты и основания

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов $H^+$ ( $HNO_3$ и др.)	Диссоциирует с образованием ионов $OH^-$ ( $NaOH$ и др.)
Бренстеда — Лоури	Донор протонов ( $NH_4^+$ , $HCl$ , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ )	Акцептор протонов ( $NH_3$ , $OH^-$ , $PO_4^{3-}$ и др.)
Лукса — Флуда (реакции в расплаве)	Акцептор оксид-ионов ( $SiO_2$ )	Донор оксид-ионов ( $CaO$ )
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя ( $SbF_5$ в $BrF_3$ )	Повышает концентрацию анионов растворителя ( $KF$ в $BrF_3$ )
Льюиса	Акцептор электронной пары ( $BF_3$ , $Ag^+$ и др.)	Донор электронной пары ( $NH_3$ , $F^-$ и др.)
Усановича	Донор катиона (в том числе $H^+$ ) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе $H^+$ )

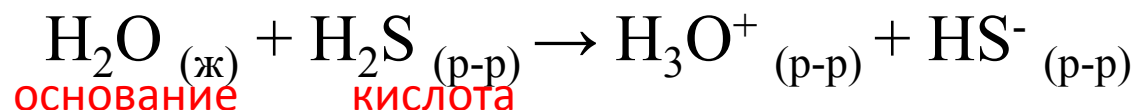
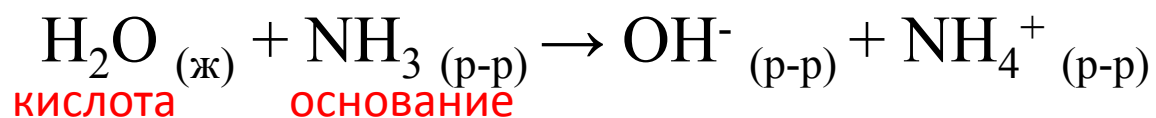
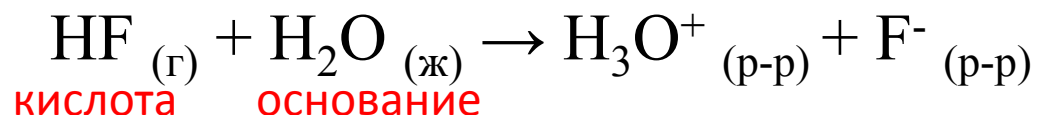
# История вопроса

- Исходный подход сформулировал шведский химик Сванте Аррениус (Svante Arrhenius, 1859–1927): если некоторое вещество при растворении в воде высвобождает ион водорода (то есть протон,  $H^+$ ), значит это кислота. Если же при растворении в воде высвобождается гидроксид-ион ( $OH^-$ ), то это основание.
- В 1923 году датский химик Йоханнес Николаус Брэнстед (Johannes Nicolaus Brønsted, 1879–1947) и британский химик Томас Мартин Лаури (Thomas Martin Lowry, 1874–1936) предложили определение: кислота представляет собой молекулу или ион, способные отдавать протон (то есть ион водорода,  $H^+$ ), а основание представляет собой молекулу или ион, способные принимать протон.
- Обобщение определения кислот и оснований выдвинул в 1923 году американский химик Гилберт Ньютон Льюис (Gilbert Newton Lewis, 1875–1946): кислота — это химическое соединение, способное принимать электронную пару с последующим образованием ковалентной связи, а основание — это соединение, способное отдавать электронную пару.

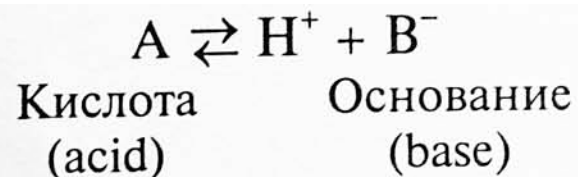
# Модель Брэнстеда-Лоури (1923 г.)

**кислота** – донор протонов

**основание** – акцептор протонов



$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$	Примечание
$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$	Нейтрализация
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	Автоионизация (автопротолиз)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	Диссоциация в различных растворителях
$\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	Гидролиз



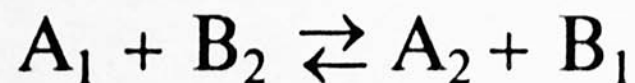
Данное равновесие не может характеризовать истинную реакцию, так как  $H^+$  не существует независимо. Обязательно должна быть вторая пара сопряженных кислот и оснований:



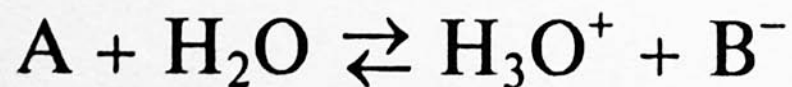
Примеры сопряженных пар кислот и оснований приведены ниже.

Сопряженная кислота	HCl	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>
Сопряженное основание	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>

# Константа кислотности



$$K = \frac{[\text{A}_2][\text{B}_1]}{[\text{A}_1][\text{B}_2]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$



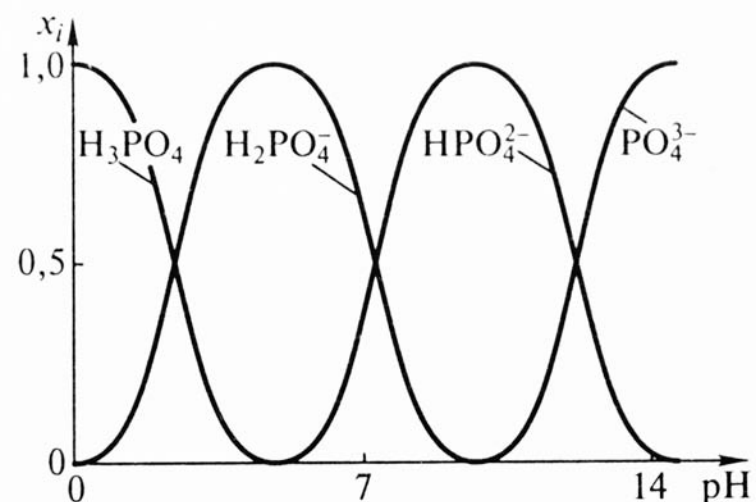
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{A}]} = \frac{K_a}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}} = K_a$$

Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион оксония.

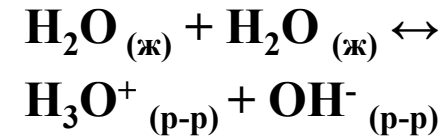
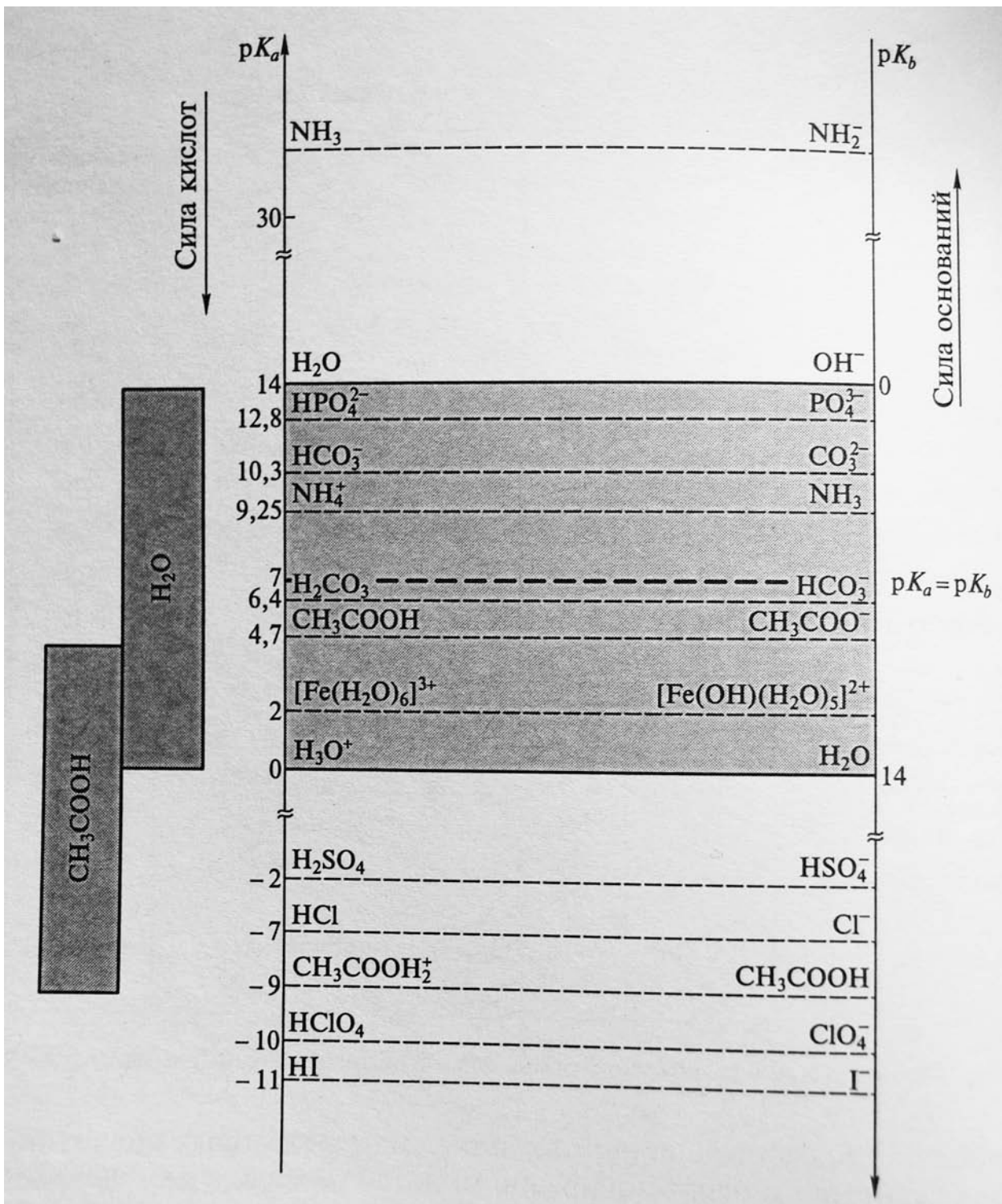


ЗНАЧЕНИЯ  $pK_a$  И  $pK_b$  СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ  
В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

$pK_a$	Кислота	Основание	$pK_b$
$-5 \pm 0,5$	$HClO_4$	$ClO_4^-$	$19 \pm 0,5$
$-2,8 \pm 0,5$	$H_2SO_4$	$HSO_4^-$	$16,8 \pm 0,5$
-1,74	$H_3O^+$	$H_2O$	15,74
-1,32	$HNO_3$	$NO_3^-$	15,32
1,26	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	12,74
1,92	$H_2SO_3$	$HSO_3^-$	12,08
1,96	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	12,04
2,12	$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	11,88
3,14	$HF$	$F^-$	10,86
3,35	$HNO_2$	$NO_2^-$	10,65
4,76	$CH_3COOH$	$CH_3CO_2^-$	9,24
7,05	$H_2S$	$HS^-$	6,95
7,20	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	6,80
7,25	$HClO$	$ClO^-$	6,75
9,24	$H_3BO_3$	$H_2BO_3^-$	4,76
9,25	$NH_4^+$	$NH_3$	4,75
9,22	$HCN$	$CN^-$	4,78
10,33	$HCO_3^-$	$CO_3^{2-}$	3,67
11,62	$H_2O_2$	$HO_2^-$	3,38
12,32	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	1,68
15,74	$H_2O$	$OH^-$	-1,74
33	$NH_3$ (жидкость)	$NH_2^-$	$\sim -19$
38,6	$H_2$	$H^-$	-24,6
$\sim 58$	$CH_4$	$CH_3^-$	$\sim -44$



Зависимость относительного содержания различных ионов ортофосфорной кислоты от pH



$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

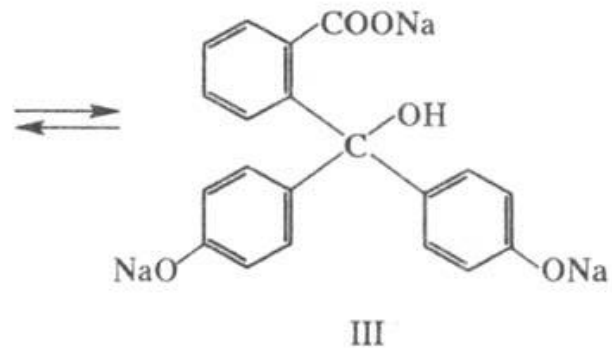
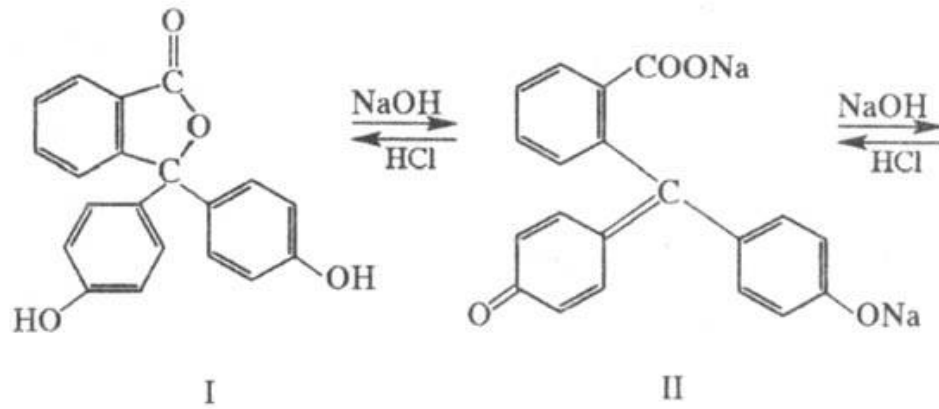
$$pK_W = pH + pOH = 14$$

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

если  $pK_a \ll 0$  ( $K_a \gg 1$ ),  
то кислота сильная  
если  $pK_a \gg 0$  ( $K_a \ll 1$ ),  
то кислота слабая

Чем сильнее кислота, тем  
слабее сопряженное  
основание

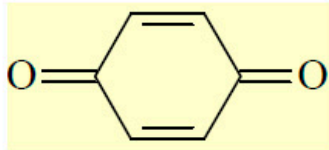
# Индикаторы



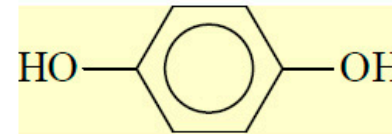
# pH - метрия

## Хингидронный электрод

Хингидрон,  $Q \cdot QH_2$  – эквимольный комплекс хинона,  $Q = C_6H_4O_2$ , и гидрохинона,  $QH_2 = C_6H_4O_2H_2$ .



ХИНОН



ГИДРОХИНОН

Электродная реакция:  $Q + 2H^+ + 2e = QH_2$

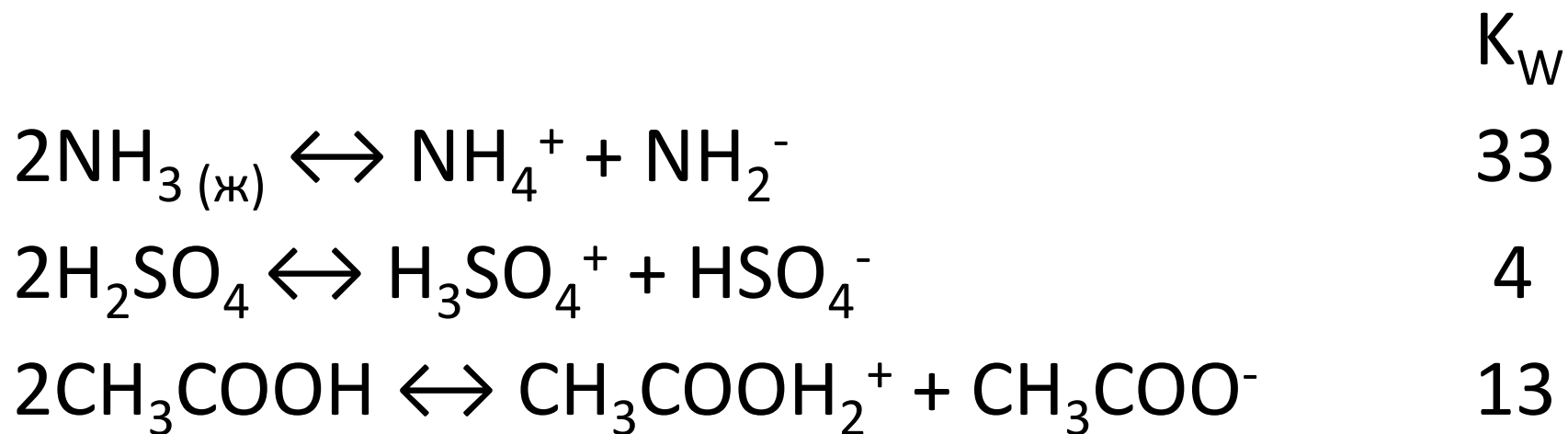
$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \approx E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^\circ - 0.0591 \text{ pH}$$



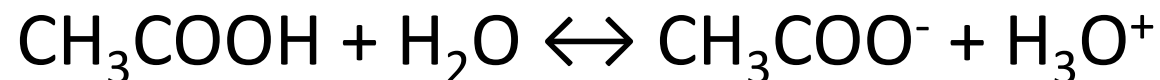
Если  $pK_a < 0$ , то кислота отдает протон воде и



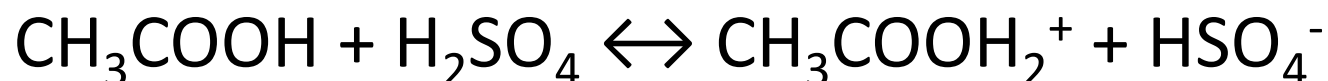
## Неводные растворители



$K_W(\text{CH}_3\text{COOH}) < K_W(\text{H}_2\text{O})$ , следовательно

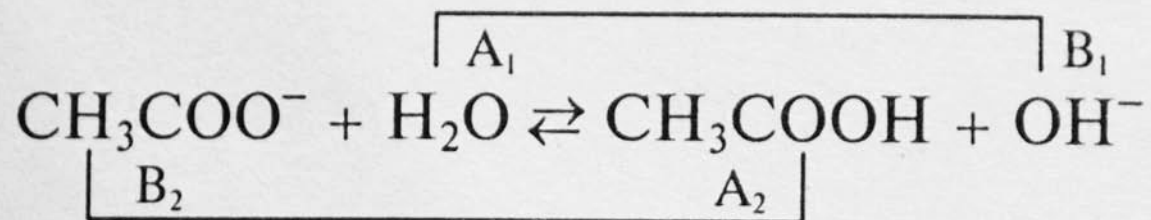


$K_W(\text{CH}_3\text{COOH}) > K_W(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , следовательно



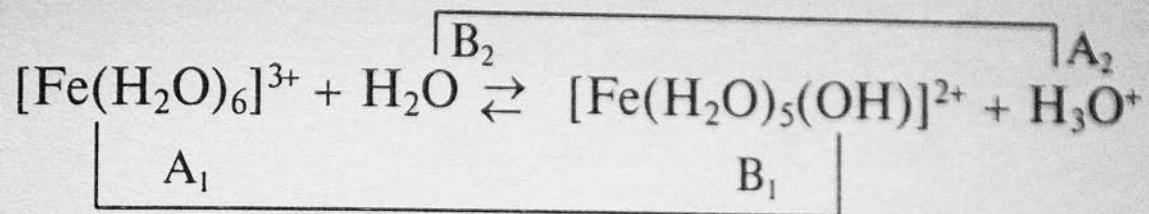
По отношению к кислотам, более сильным, чем катион оксония, и основаниям, более сильным, чем гидроксид – анион, вода оказывает нивелирующее действие (если рК в интервале 0 – 14, то вода – дифференцирующий растворитель).

# Гидролиз



$$K_{\Gamma} = K = K_{a_1}/K_{a_2} = K_w/K_{a_2}; \text{p}K_{\Gamma} = 14 - \text{p}K_a.$$

**Константа гидролиза –  
константа основности сопряженного основания.**



$$K_{\Gamma} = K = K_{a_1}/K_{a_2} = K_{a_1} = K_w/K_{b_1}; \text{p}K_{\Gamma} = \text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b.$$

**Константа гидролиза –  
константа кислотности сопряженной кислоты.**

Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз по аниону,  
чем слабее основание, тем сильнее гидролиз по катиону.

## Недостатки протолитической теории:

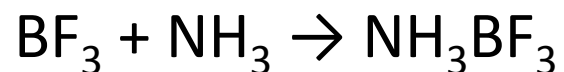
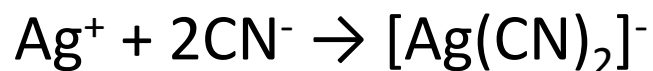
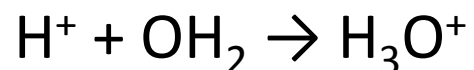
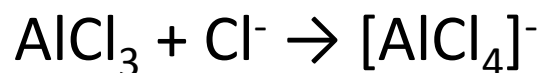
- в растворах нет протонов
- не описывает апротонные растворители
- не описывает механизм гидролиза



Для апротонных реакций используют **теорию Льюиса**:

**кислота** – вещество, присоединяющее электронную пару

**основание** – вещество, отдающее электронную пару



к-та    основание  
Льюиса    Льюиса

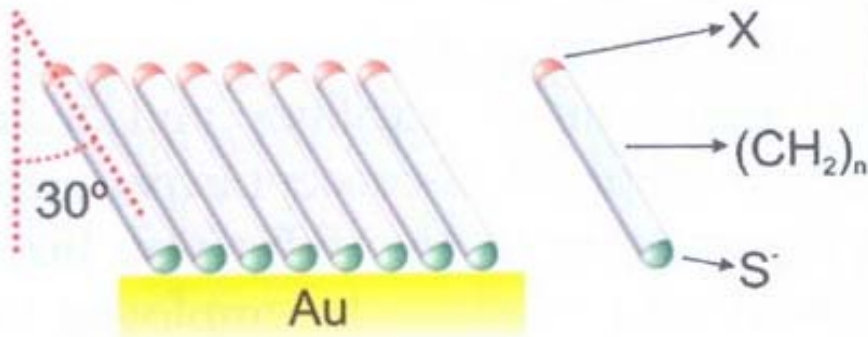
К кислотам Льюиса (**электрофилам**) относятся не только протон **H<sup>+</sup>**, но и все **катионы**, а также галогениды металлов 2 и 3 групп таблицы Менделеева: **AlX<sub>3</sub>**, **FeX<sub>3</sub>**, **BX<sub>3</sub>**, **SbX<sub>5</sub>**, **SnX<sub>4</sub>**, **ZnX<sub>2</sub>** (X=F, Cl, Br, I).

К основаниям Льюиса (**нуклеофилам**) относятся все анионы **OH<sup>-</sup>**, **OR<sup>-</sup>**, **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**, **NH<sub>2</sub><sup>-</sup>** и т.д. и нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары или π-связи - **H<sub>2</sub>O**, **ROH**, **ROR**, **RCH=O**, **RSH**, **NH<sub>3</sub>**, **R<sub>3</sub>N**, **RCH=CH<sub>2</sub>**, **R-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>** и др.

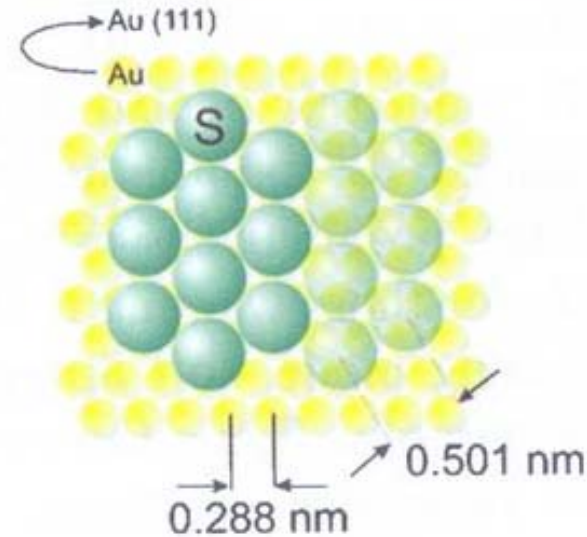
# ЖМКО (Пирсон)

Кислоты		Основания	
Жесткие	Мягкие	Жесткие	Мягкие
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $BF_3$ , $B(OR)_3$ , $AlR_3$ , $AlCl_3$ , $SO_3$ , $RC^+O$ , $CO_2$ , $RSO_2^+$	$Ag^+$ , $Cu^+$ , $Hg^{2+}$ , $RS^+$ , $J^+$ , $Br^+$ , $Pt^{2+}$ , $BH_3$ , карбены	$HO^-$ , $RO^-$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $RCOO^-$ , $NO_3^-$ , $NH_3$ , $RNH_2$ , $H_2O$ , $ROH$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $R_2O$ , $NR_2^-$ , $NH_2^-$	$RS^-$ , $RSH$ , $R_2S$ , $J^-$ , $H^-$ , $R_3C^-$ , $R_2C=CR_2$ , $C_6H_6$ , $R_3P$ , $(RO)_3P$
Промежуточные			
$Cu^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $SO_2$ , $R_3C^+$ , $C_6H_5^+$ , $NO^+$		$Br^-$ , $C_6H_5NH_2$ , $NO_2^-$ , $C_5H_5N$	

# Самособирающиеся слои



Side View



Top View

*Chemical reaction occurring during the formation of thiol self-assembled monolayers on gold (top). A side view shows SAM molecules are not standing straight up but are tilted about  $30^\circ$ . Sulfur atoms occupy threefold sites on the Au (111) surface, resulting in a highly ordered close-packed monolayer.*

# Важные зависимости

Изотонический коэффициент:  $i = 1 + \alpha(v^+ + v^- - 1)$

Закон разведения Оствальда:  $K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c$

Принцип независимой миграции ионов:  $\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$

Уравнение Аррениуса для слабых электролитов:  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$

Для сильных электролитов:  $\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}$



В.В.Еремин. Химия для физиков.

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/fizfak/archive-spring-2010/V.V.Eremin.html>