

Тема 4. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ (продолжение)

4.4. Кипение и замерзание растворов – закон Рауля, кипение чистой жидкости (растворителя), кипение раствора, эбуллиоскопическая постоянная растворителя, замерзание растворителя, замерзание раствора, криоскопическая постоянная растворителя.

4.5. Свойства растворов электролитов – вещества электролиты и неэлектролиты, диссоциация, сольватация (гидратация), степень диссоциации, сильные и слабые электролиты, факторы, влияющие на степень диссоциации, константа диссоциации, закон разбавления Оствальда, произведение растворимости электролита, условие выпадения осадка, ионное произведение воды, водородный показатель среды раствора.

4.6. Буферные растворы – значение реакции среды, буферное действие и его значение, механизм действия буферного раствора и причина постоянства pH среды, расчет концентрации ионов водорода в буферном растворе, буферная емкость.

4.4. КИПЕНИЕ И ЗАМЕРЗАНИЕ РАСТВОРОВ

Растворы кипят при более высоких, а замерзают при более низких температурах, чем чистые растворители.

Закон Рауля

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем пропорционально концентрации раствора.

Кипение

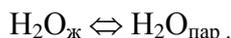
$$\Delta t_{\text{кин}} = K_2 * C_m$$

$\Delta t_{\text{кин}}$ – повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

K_2 – эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

C_m – моляльная концентрация раствора.

Любая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, чистая вода под давлением, равным одной атмосфере, кипит при 100 °С потому, что именно при этой температуре давление водяного пара над жидкой фазой становится равным одной атмосфере. При этом устанавливается равновесие:



Если в воде растворить какое-либо вещество, то определенная часть молекул жидкой фазы образует водородные связи с растворенным веществом. Теперь при температуре, равной 100 °С, в паровую фазу попадет меньшее количество молекул воды, так как свободных молекул воды в жидкой фазе стало меньше. В результате для того, чтобы давление пара над раствором стало равным атмосферному, потребуется повышение температуры, которое приведет к разрыву связей между растворителем и растворенным веществом и высвобождению нужного количества молекул растворителя. Соответственно, чем больше концентрация растворенного вещества, тем значительнее будет повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

Замерзание

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_k * C_m$$

$\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

K_k – криоскопическая постоянная растворителя.

C_m – моляльная концентрация раствора.

Любая жидкость кристаллизуется (замерзает) при определенном давлении пара над жидкой фазой. При этом устанавливается равновесие между жидкой и паровой фазами. Например, для воды – $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. С понижением температуры молекулы растворителя из паровой фазы постепенно возвращаются в жидкую. Но, если в жидкой фазе присутствует растворенное вещество, то часть молекул растворителя связывается в растворенным веществом вместо того, чтобы пополнять жидкую фазу. Таким образом, для достижения необходимого в момент кристаллизации равновесия между жидкой и паровой фазами, требуется дополнительное понижение температуры.

4.5. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ЭЛЕКТРОЛИТЫ – это вещества, которые распадаются на ионы в растворах и расплавах и поэтому проводят электрический ток.

К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей.

НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ – это вещества, не распадающиеся на ионы в растворах и расплавах и не проводящие электрический ток.

К неэлектролитам относится большинство органических соединений, а также вещества с ковалентными неполярными и малополярными связями.

Электролиты являются проводниками 2-го рода, так как обладают ионной проводимостью. Распад электролитов на ионы при растворении в воде называется **электролитической диссоциацией**.

В результате диссоциации образуются не свободные ионы, а их соединения с молекулами растворителя. Этот процесс называется **сольватацией** (если растворитель – вода – **гидратацией**). Оболочка из молекул растворителя вокруг иона называется **сольватной оболочкой**, а образовавшееся соединение – **сольватом** (если растворитель – вода, то – **гидратная оболочка, гидрат**).

Растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации.

СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул в растворе.

$$\alpha = \frac{n}{N}, \text{ где}$$

n – число молекул, распавшихся на ионы

N – общее число молекул в растворе.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от концентрации и температуры раствора. Степень диссоциации увеличивается при уменьшении концентрации электролита и при повышении температуры раствора.

СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В зависимости от степени диссоциации электролиты делятся на **сильные** и **слабые**. Сильные электролиты диссоциируют практически полностью (для многих из них степень диссоциации близка к 100%).

Электролит считается **сильным**, если $\alpha \geq 70\%$;

Если $30\% < \alpha < 70\%$ - электролит средней силы ;

В случае $\alpha \leq 30\%$ - слабый электролит.

К **сильным электролитам** относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые кислоты, а также соли этих гидроксидов и кислот:

Основания – LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

Кислоты – HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄ и др.

Соли – NaCl, K₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и другие хорошо растворимые соли.

К **слабым электролитам** относятся чистая вода, малорастворимые или нерастворимые в воде основания, кислоты и соли:

Основания – Zn(OH)₂, Fe(OH)₃, Cu(OH)₂, NH₄OH и др .

Кислоты – HF, H₂S, HCN, H₂CO₃, H₂SiO₃, H₃BO₃, HCOOH, CH₃COOH и т.д.

Соли – соли этих кислот и оснований.

Сила электролита – величина условная. Она справедлива для растворов определенной концентрации. Так как степень диссоциации увеличивается с уменьшением концентрации раствора, то в бесконечно разбавленных растворах она равна 1 для любого электролита. То есть, любой электролит при очень малых концентрациях становится сильным.

КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

В растворах слабых электролитов существует равновесие между ионами и молекулами:



Константа равновесия этого процесса называется **константой диссоциации**.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Между константой и степенью диссоциации существует взаимосвязь, выражаемая **законом разбавления Оствальда**:

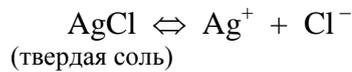
$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}$$

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то есть $1 - \alpha \approx 1$. В этом случае знаменателем можно пренебречь –

$$K_d = \alpha^2 \cdot C_M.$$

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Растворение твердого вещества в воде прекращается, когда в растворе устанавливается равновесие между твердой фазой растворенного вещества и его ионами, перешедшими в раствор:



В этот момент раствор становится насыщенным. Установлено, что в насыщенном растворе электролита произведение молярных концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Она называется **произведением растворимости электролита (ПР)**.

ПР (AgCl) = $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{Const}$ (T = Const). ПР – безразмерная величина;
(при наличии в формуле соли стехиометрических коэффициентов, концентрации ионов соли берутся в степенях их стехиометрических коэффициентов).

УСЛОВИЕ ВЫПАДЕНИЯ ОСАДКА

Условием выпадения осадка в растворе является превышение произведения растворимости данного электролита. То есть, для того, чтобы выпал осадок, необязательно добавлять в раствор избыток вещества. Достаточно ввести избыточное количество одного из составляющих его ионов.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ РАСТВОРА

Чистая вода является очень слабым электролитом. При комнатной температуре (22-25⁰C) в одном литре воды диссоциации подвергается 10⁻⁷ моль молекул. Опытным путем установлено, что при постоянной температуре для воды и разбавленных водных растворов веществ произведение молярных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Эта величина называется **ионным произведением воды**:

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

Для чистой воды $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$.

Концентрация ионов водорода определяет характер среды раствора. Среда в растворе может быть **нейтральной**, **кислой** или **щелочной**. Для обозначения характера среды раствора вводится величина, называемая **водородным показателем**.

Водородный показатель среды раствора – это десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

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

То есть, с помощью водородного показателя среда раствора характеризуется следующим образом:

pH = 7 – нейтральная среда

pH < 7 – кислая среда (0 ≤ pH < 7)

pH > 7 – щелочная среда (7 < pH ≤ 14).

4.6. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

ЗНАЧЕНИЕ РЕАКЦИИ СРЕДЫ

Водородные ионы существенно влияют на протекание многих реакций в растворах. Физиологические процессы могут нормально протекать при определенной концентрации ионов водорода, то есть при определенном значении рН. Влияние рН среды раствора на физиологические процессы настолько велико, что даже незначительное изменение водородного показателя может заметно изменить скорость процесса или даже совсем приостановить его. Например, ферменты бывают активны только при определенном для каждого фермента значении рН. Так, фермент *пепсин*, участвующий в реакциях расщепления белков в желудке, проявляет максимум активности при рН=1,5 (то есть в сильнокислой среде). *Желудочный сок* – самая кислая физиологическая жидкость, его рН в здоровом организме равен 0,9-1,5. Как повышенная, так и пониженная кислотность желудочного сока вызывает болезненные явления в организме. Содержащийся в слюне фермент *птиалин*, ускоряющий гидролиз крахмала, наиболее активен при рН=6,7 (то есть почти в нейтральной среде). При отклонении рН от оптимальных значений активность ферментов сильно снижается или даже прекращается совсем.

Бактериальные процессы, например, усвоение атмосферного азота клубеньковыми бактериями на корнях растений, идут при определенном значении рН почвы. Степень усвоения растениями вносимых в почву удобрений в значительной мере зависит от рН среды: нитратный азот лучше усваивается растениями в слабокислой среде (рН=5), аммиачный азот в нейтральной среде и т.д.

Многие технологические процессы – хлебопечение, переработка молочных продуктов, фруктов и овощей, крашение тканей, дубление кож и т.д. также протекают только в определенной среде раствора реагента.

БУФЕРНОЕ ДЕЙСТВИЕ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ

Изменение рН среды раствора в ту или иную сторону от оптимального для данного организма значения отрицательно сказывается на его жизнедеятельности и даже может привести к смерти организма. Поэтому в живых организмах заложена способность к саморегуляции рН среды при небольших отклонениях данного показателя от нормы.

Свойство системы противодействовать изменению концентрации водородных ионов при добавлении кислоты или щелочи, а также при разбавлении называется БУФЕРНЫМ ДЕЙСТВИЕМ или БУФЕРНОСТЬЮ.

Буферным действием обладает клеточный сок растений, что предохраняет его от резких колебаний рН при попадании из почвы избыточного количества водородных или гидроксид-ионов. Для человека и высших животных важную роль играет буферность крови. Кровь человека имеет слабощелочную реакцию. Ее рН=7,3-7,4. В кровь попадают органические кислоты, образующиеся в процессе обмена веществ. Несмотря на это рН крови весьма устойчив, благодаря ее ярко выраженному буферному действию. Если, например, к определенному объему крови добавить некоторое количество 0,1%-ного раствора молочной кислоты, то концентрация водородных ионов в ней (в крови) увеличится в **2,2** раза, а рН понизится на **0,3** единицы. Добавление такого же количества 0,1%-ной молочной кислоты к чистой воде повышает концентрацию водородных ионов в **10 000** раз, а рН понижается на **4** единицы (с 7 до 3).

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Растворы, способные сохранять постоянство рН среды при добавлении относительно больших количеств кислоты или основания называются буферными.

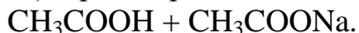
Буферные растворы могут быть *кислотными* и *основными*.

Кислотные получаются при смешивании в определенном соотношении раствора слабой кислоты и раствора ее соли, полученной от сильного основания. **Основные** получаются при смешивании в определенном соотношении раствора сильного основания и раствора его соли, полученной от сильной кислоты.

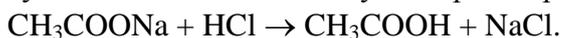
Механизм действия буферного раствора. Причина постоянства рН.

1) Кислотный буферный раствор (например, ацетатный буфер)

Ацетатный буфер получают смешиванием раствора уксусной кислоты (слабая кислота) и раствора ее соли от сильного основания (например, ацетата натрия):

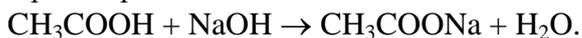


Если в такую систему внести некоторое количество сильной кислоты (например, соляной), то ионы водорода от соляной кислоты будут соединяться с анионами соли (ацетат-ионами), которых в растворе много, так как соль – сильный электролит. В результате будут образовываться молекулы слабой кислоты (уксусной), которая диссоциирует очень мало. Таким образом, ионы водорода от соляной кислоты, которые могли бы изменить рН среды раствора, окажутся связанными в новые молекулы уксусной кислоты и не поступят в раствор:



Буферное действие данной системы против подкисления прекратится после того, как израсходуются все анионы соли. После этого дальнейшее добавление даже малых количеств сильной кислоты резко уменьшит рН раствора.

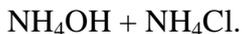
Если же действовать на данную буферную систему щелочью, то она будет взаимодействовать со слабой кислотой (уксусной), образуя соль (ацетат натрия) и воду. Таким образом, гидроксид-ионы щелочи свяжутся с ионами водорода кислоты и не поступят в раствор:



Буферное действие системы против подщелачивания будет продолжаться до тех пор, пока не прореагирует вся слабая кислота. После чего дальнейшее добавление даже малого количества щелочи вызовет резкое увеличение рН раствора.

2) Основной буферный раствор (например, аммиачный буфер)

Аммиачный буфер получают смешиванием раствора аммиака (гидроксида аммония – слабого основания) и его соли от сильной кислоты (например, хлорида аммония):



Если к такой системе добавить некоторое количество соляной кислоты, то она будет взаимодействовать с гидроксидом аммония, образуя хлорид аммония и воду. Таким образом, ионы водорода соляной кислоты будут нейтрализованы и не попадут в раствор: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

Если же добавить некоторое количество гидроксида натрия, то он прореагирует с хлоридом аммония. При этом образуются гидроксид аммония (слабый электролит) и хлорид натрия. Гидроксид-ионы добавленной щелочи, которые могли бы изменить среду раствора, окажутся связанными в составе слабого основания, которое практически не диссоциирует на ионы: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaCl}$.

Концентрацию ионов водорода в буферном растворе можно рассчитать по следующим формулам.

В кислотном буфере:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д (кисл)}} * [\text{кисл}]}{[\text{соль}]}$$

В основном буфере:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д (осн)}} * [\text{осн}]}{[\text{соль}]}$$

Буферным действием обладает не только раствор слабой кислоты и ее соли, но и смесь слабой кислоты с ее кислой солью. Примером может служить бикарбонатная буферная система (смесь угольной кислоты и гидрокарбоната натрия). Кроме того, буферным действием обладает смесь двух кислых солей слабой кислоты. Пример – фосфатный буфер (смесь гидрокарбоната натрия и дигидрокарбоната натрия). В бикарбонатной буферной системе угольная кислота противодействует подщелачиванию, а гидрокарбонат натрия – подкислению раствора. В фосфатной буферной системе дигидрофосфат натрия противодействует подщелачиванию, а гидрофосфат натрия – подкислению раствора.

Концентрации водородных и гидроксильных ионов в буферных растворах не зависят от абсолютных значений концентраций составных частей буфера, а только от их отношения. Это значит, что рН буферных растворов не зависит от разбавления раствора.

Буферный раствор противодействует изменению рН при добавлении к нему некоторых количеств сильных кислот или щелочей лишь до определенного предела. Превышение этого предельно допустимого количества вызывает резкое изменение концентрации ионов водорода в растворе и его буферное действие прекращается. Таким образом, всякий *буферный раствор обладает буферной емкостью, измеряемой числом молей сильной кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы сместить его рН на единицу.* Наибольшую величину буферная емкость имеет при равенстве концентраций обоих компонентов буферного раствора.

$$V = \frac{C}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0}$$

V – буферная емкость;

C – молярная конц. сильной кислоты или щелочи, добавленных в раствор;

pH₀ – водородный показатель среды раствора до прибавления кислоты или щелочи;

pH₁ – водородный показатель среды раствора после прибавления кислоты или щелочи.