

Раздел 5 РАСТВОРЫ

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух или нескольких компонентов.

Вещество, которое при растворении не меняет своего агрегатного состояния или же входит в состав раствора в преобладающем количестве, называется **растворителем**. Другие компоненты раствора называются **растворенными веществами**.

По агрегатному состоянию различают газовые смеси, жидкие растворы и твердые растворы. Особое значение в биологических системах имеют жидкие растворы, в которых растворителем является вода (водные растворы).

В настоящее время общепринятым является представление о том, что растворы образуются за счет взаимодействия растворителя с растворенным веществом с образованием межчастичных связей. В водных растворах это происходит между молекулами воды, представляющими собой постоянные диполи, и ионами или полярными группами молекул растворенного вещества. Если растворенное вещество представлено неполярными или слабополярными молекулами, то вследствие поляризующего действия воды их молекулы превращаются в наведенный диполь.

Важнейшей характеристикой раствора, определяющей его состав, является концентрация растворенного вещества.

Концентрация – это количество вещества, которое содержится в определенном массовом количестве раствора или растворителе, или в определенном объеме раствора.

Способами выражения концентрации в физической химии являются молярность, нормальность*, моляльность и коцентрация, выраженная в мольных долях.

Молярная концентрация c показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 дм³ (литре) раствора и рассчитывается по формуле:

* Нормальная концентрация – устаревшее название молярной концентрации эквивалентов вещества в растворе, моль/л.

$$c = \frac{m}{M \cdot V}$$

где m – масса вещества, M – молярная масса, V – объем раствора.

Нормальная концентрация c_n показывает, сколько молей эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 дм³ (литре) раствора и рассчитывается по формуле:

$$c_n = \frac{m}{M_{\text{Э}} \cdot V}$$

где m – масса вещества, $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента, V – объем раствора

Моляльная концентрация c_m показывает, сколько молей растворенного вещества в растворе приходится на 1 кг растворителя, и рассчитывается по формуле:

$$c_m = \frac{m}{M \cdot m_0}$$

где m_0 – масса растворителя, m – масса растворенного вещества, M – его молярная масса.

Для выражения концентрации вещества в **мольных долях N_i** сначала рассчитывают количество молей всех компонентов в растворе $\sum n_i$ и делят на эту величину количество молей данного вещества n_i :

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Например, насыщенный раствор хлорида натрия содержит в 100 г 26,4 г соли и 73,6 г воды. Разделив эти массы на величины молярных масс веществ получим:

$$n_{NaCl} = \frac{26,4}{58,5} = 0,45 \text{ моль} \quad n_{H_2O} = \frac{73,6}{18} = 4,01 \text{ моль}$$

Сумма всех молей равна $0,45 + 4,01 = 4,46$ молей, мольные доли соли и воды составляют:

$$N_{NaCl} = \frac{0,45}{4,46} = 0,1 \quad N_{H_2O} = \frac{4,01}{4,46} = 0,9$$

Сумма мольных долей всех компонентов в растворе всегда равна единице.

5.1 Растворимость веществ в жидкостях

При образовании растворов определяющую роль в процессе растворения играет взаимная химическая природа растворителя и растворенного вещества. Еще алхимиками было введено правило «подобное растворяется в подобном». По современным представлениям это правило звучит так:

Полярные жидкости хорошо растворяют вещества с полярными молекулами, а неполярные – с неполярными. С другой стороны, полярные жидкости плохо растворяют вещества с неполярными молекулами, а неполярные – с полярными.

Далее в основном будут рассмотрены свойства жидких водных растворов, в которых растворитель является полярным веществом.

Важной характеристикой растворов является растворимость. **Растворимость S – это содержание растворенного вещества в его насыщенном растворе**, выраженная, например, в граммах на 100г растворителя или в молях на 1кг раствора. Рассмотрим особенности растворимости различных веществ в воде.

Растворимость газов в воде и водных растворах

Молекулы газов имеют как неполярное (O_2 , H_2 , N_2 , He и др.), так и полярное (HCl , SO_2 , NH_3) строение. В соответствии с принципом «подобное в подобном». Газы с полярными молекулами хорошо растворимы в воде. Например при $20^\circ C$ аммиак образует насыщенный водный раствор с концентрацией 31,2 моль/кг, а хлороводород 1,98 моль/кг. В то же время растворимость азота при той же температуре всего $7 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, а кислорода $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Помимо взаимной химической природы газа и воды на растворимость газов влияют давление, температура и наличие растворенных солей.

Влияние давления на растворимость газа определяется законом Генри:

Растворимость данного газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

$$S = kp,$$

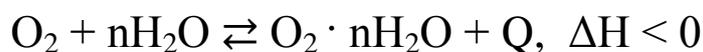
где S – растворимость газа, p – парциальное давление газа, k – константа Генри.

Закон Генри выполняется только для разбавленных растворов, при относительно низких давлениях и если газ химически не реагирует с водой. Примером влияния давления на растворимость газа является выделение газа при раскупоривании бутылок с газированными напитками. В емкости давление превышает атмосферное и при ее открывании оно сравнивается с атмосферным, что снижает растворимость газа (CO_2) в воде. Другим примером является проявление так называемой «кессонной болезни». При погружении водолаза в море на каждые 10 м давление увеличивается примерно на 100 кПа и, следовательно, растворимость газов в крови увеличивается. При быстром всплытии, за счет резкого перепада давления, газы быстро выходят из организма, образуя пузырьки – кровь как бы «вскипает». Это ведет к разрыву кровеносных сосудов.

Влияние температуры на растворимость газов отражается принципом:

При повышении температуры растворимость газов в воде уменьшается.

Рассмотрим систему, в которой в воде растворен кислород. Растворение является экзотермическим процессом, так как при образовании раствора молекулы кислорода образуют межмолекулярные связи с растворителем (гидратируются), в то время как в газовой среде взаимодействия между молекулами O_2 ничтожно.



Согласно принципу Ле Шателье для экзотермического процесса повышение температуры сдвигает равновесие реакции в сторону исходных веществ. При повышении температуры гидратированные молекулы кислорода отщепляют воду, равновесие сдвигается влево и кислород выделяется из раствора. Наоборот, понижение температуры вызывает сдвиг равновесия в сторону образования продукта, т. е. повышает растворимость газа. Подобные явления легко наблюдать при употреблении газированных напитков при разной температуре. Растворимость газов в воде имеет огромное значения для жизни природных

водоемов. В холодное время года вода озер и рек более насыщена газами, чем летом, а воды полярных областей содержат больше растворенных газов, чем в экваториальных районах. Течение Гольфстрим при движении на север постепенно обогащается атмосферными газами.

Влияние растворенных солей на растворимость газов описывается уравнением Сеченова:

$$\ln \frac{S^{\circ}_{нас}}{S_{нас}} = kc$$

где S° и S – соответственно растворимость газа в обессоленной воде и в воде с концентрацией соли c , k – коэффициент пропорциональности. Из уравнения следует, что чем больше соли содержится в воде, тем ниже в ней растворимость газа. Так в морской и океанской водах растворимость газов ниже, чем в пресных водоемах. Максимальная растворимость газов наблюдается в дистиллированной воде, когда $c = 0$, а $S^{\circ} = S$.

В природных условиях с повышением содержания солей в почвенной влаге происходит снижение в ней растворимости атмосферных газов, в частности азота. Понижение содержания азота тормозит процесс его фиксации клубеньковыми бактериями, что снижает эффективность сельскохозяйственной деятельности. Так основные традиционные растения не растут на солончаках, а на солонцовых почвах могут выращиваться только в условиях высокой влажности, когда концентрация солей в почвенном растворе понижена.

Уменьшение растворимости в присутствии солей называется **высаливанием**. Причиной высаливания является гидратация ионов соли, приводящая к уменьшению числа свободных молекул воды и недостатке их для гидратации молекул газа.

Растворимость жидкостей и твердых веществ в воде

На растворимость жидкостей в воде в первую очередь влияет их взаимная химическая природа. Хорошо растворяются в воде вещества, молекулы которых содержат полярные группы, например, среди органических веществ – низшие спирты, амины, карбоновые кислоты и др. Так метанол и этанол смешиваются с

водой в любых соотношениях. При растворении таких веществ образуются водородные связи между полярными группами молекул растворенного вещества и молекулами воды, формируется структура раствора. Однако, если неполярная часть молекулы растворенного вещества достаточно велика, то растворимость его снижается. Так растворимость бутанола (C_4H_9OH) в воде при $20^\circ C$ составляет всего 9,0 г/100г воды, а пентанола ($C_5H_{11}OH$) – 2,6 г/100г воды. Углеводороды же вследствие малой полярности их молекул практически нерастворимы в воде, что можно наблюдать при разливе бензина (смесь углеводородов C_6 - C_{10}) на водную поверхность. Также практически нерастворимы в воде жиры из-за большой углеводородной части в составе их молекул.

Из неорганических соединений хорошо растворимы в воде кислоты, гидроксиды и соли. При их растворении в воде вследствие ион-дипольных взаимодействий образуются гидратированные ионы. Такие взаимодействия будут характерны даже для малорастворимых веществ.

Давление на растворимость жидкостей и твердых тел в воде практически не влияет, так как вода практически несжимаема. Влияние давления на растворимость этих веществ проявляется только при очень больших его величинах $\sim 10^8$ - 10^9 Па.

Влияние температуры на растворимость жидкостей и твердых тел, в отличие от давления, значительно. Процесс растворения включает, с одной стороны, разрыв связей между частицами растворяемого вещества, а с другой – гидратацию этих частиц молекулами воды. Первый процесс является эндотермическим, так как на разрыв связей требуется затрата энергии, а второй – экзотермическим вследствие образования связей между молекулами воды и частицами растворенного вещества. В зависимости от соотношения этих энергий проявляется общий тепловой эффект. Например, при растворении этанола в воде наблюдается выделение тепла:



Это указывает на преобладание выделяющегося тепла при гидратации молекул спирта, над количеством тепловой энергии, необходимой для разрыва водородных связей между молекулами

этанола. Согласно принципу Ле Шателье, протеканию этого процесса растворения способствует понижение температуры.

Экзотермическими процессами являются также растворение серной кислоты или гидроксида натрия в воде. При растворении серной кислоты или гидроксида натрия, при гидратации их ионов, выделяется гораздо большая энергия, чем затрачивается на разрыв O-H – связей в молекулах кислоты или O-Na – связей в молекулах щелочи.

Растворение кристаллов требует разрыва в них ионных связей, что протекает с эндотермическим эффектом, величина которого преобладает над энергией гидратации. Поэтому, как правило, процесс растворения кристаллов идет с поглощением тепла. Согласно принципу Ле Шателье увеличение температуры в эндотермическом процессе способствует протеканию прямой реакции, т.е. процессу растворения, а значит, увеличивает растворимость кристаллических веществ. В таблице 2 приведены данные о растворимости солей при разной температуре.

Таблица 2 Влияние температуры на растворимость солей, г/100г раствора.

Соли \ t, °C	10	20	30	40	50
KCl	23,8	25,5	27,2	28,7	30,1
KNO ₃	17,7	24,1	31,5	39,1	46,2
NaCl	26,3	26,4	25,5	26,7	26,9

Из приведенных данных следует, что максимальный тепловой эффект проявляется при растворении нитрата калия, так как растворимость его с ростом температуры повышается гораздо значительнее других солей. При растворении же хлорида натрия эндотермический эффект минимален.

В системах «жидкость, твердое тело – вода» так же, как и при растворении газов, наблюдается снижение растворимости веществ в присутствии посторонних компонентов. Так в системах, содержащих воду и несмешивающуюся с ней жидкость, добавление соли способствует высаливанию растворенного вещества и переходу его в отдельную фазу несмешивающуюся с водой. Это явление широко используется при определении малых количеств веществ в воде методом

экстракции. При высаливании этих веществ их концентрации в фазе жидкости многократно увеличиваются по сравнению с водной фазой, что делает возможным их аналитическое определение.

5.2 Физико-химические свойства растворов

Фазовые равновесия. Диаграмма состояния воды

Как было показано ранее одно и то же вещество может находиться в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Каждое из состояний может при изменении температуры и давления переходить в другое. Такие переходы называются фазовыми переходами, а равновесия между фазами – фазовыми. Фазовые равновесия характеризуются числом фаз, компонентов и степеней свободы.

Фаза – это однородная часть системы, обладающая одинаковым составом, физическими и химическими свойствами, и отделенная от других частей видимыми поверхностями раздела.

Компонент – это химически однородная часть системы, которая может быть выделена из системы и может существовать вне ее. Например, в вводимом растворе хлорида натрия компонентами являются вода и NaCl, а ионы Na^+ и Cl^- не являются компонентами, так как не существуют как отдельные вещества.

Число степеней свободы – это число независимых переменных (давление, концентрация, температура), которые можно произвольно изменять в некоторых пределах так, что число равновесных фаз в системе остается неизменным.

При анализе фазовых равновесий строятся графические зависимости состояния системы от внешних условий. Эти зависимости называются **диаграммами состояния**. Рассмотрим диаграмму состояния воды – зависимость фазовых равновесий от температуры и давления (рис. 15)

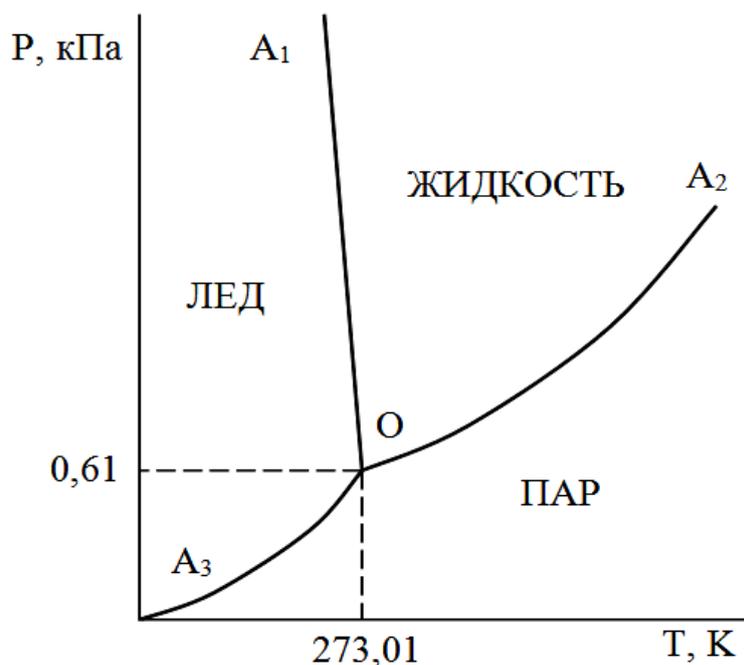


Рисунок 15. Диаграмма состояния воды

Между фазами воды существуют равновесия: лед ↔ жидкость, жидкость ↔ пар, пар ↔ лед, осуществляемые при условиях осуществляемых величинами параметров на кривых О – А₁, О – А₂ и О – А₃.

В 1878 г. Гиббсом сформулировано правило фаз, связывающее число фаз Φ , компонентов K и степени свободы C :

$$C = K + 2 - \Phi$$

Число фаз в данной системе равно трем, а компонент один – вода. Определим число степеней свободы в разных точках диаграммы.

В точке О одновременно содержатся три фазы и любое изменение параметров вызывает уменьшение их числа. Увеличение давления вызывает смещение равновесий лед ↔ жидкость и пар ↔ жидкость в сторону образования воды (тонкая пленка воды на поверхности льда способствует скольжению, например, благодаря этому возможно скольжение на коньках и лыжах). Увеличение же температуры смещает равновесия в сторону образования пара. Таким образом, **в точке О система инвариантна**, т.е. не имеет вариантов изменения параметров без изменения числа фаз в системе, число степеней свободы $C = 1 + 2 - 3 = 0$.

На кривых равновесия $O - A_1$, $O - A_2$ и $O - A_3$ при любом значении температуры давление может иметь только одно значение, поэтому в точках **на кривых равновесия система моновариантна**: $C = 1 + 2 - 2 = 1$.

Внутри области существования каждой из фаз на рис.15 изменение температуры и давления не вызывают изменение числа фаз. В этом случае **система является дивариантной**: $C = 1 + 2 - 1 = 2$.

В природных условиях фазовые равновесия в водных системах играют важную роль. Так, очень высокие температуры летом смещают равновесие жидкость \leftrightarrow пар в сторону повышенного испарения, что при высоком атмосферном давлении (антициклон) вызывает засухи. В зимнее время при низких температурах и в ветренную погоду, т.е. при пониженном давлении равновесие лед \leftrightarrow пар также смещается в сторону повышенного парообразования, что также способствует обезвоживанию, промерзанию почвы и вызывает гибель растительных организмов.

Температуры замерзания и кипения растворов

Исследователями уже давно было замечено, что разбавленный раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Например, морская вода замерзает при температуре ниже 0°C .

Из диаграммы состояния воды (рис. 15) следует, что между жидкой фазой и паром устанавливается равновесие, которому при данной температуре соответствует определённое давление. В водных растворах концентрация молекул воды меньше, чем в чистой воде и поэтому давление насыщенного пара над раствором будет ниже, чем над растворителем. Это можно условно представить так, что молекулы растворённого вещества, содержащиеся в поверхностном слое, снижают эффективную поверхность раздела раствор – пар. Рисунок 16 иллюстрирует это явление.

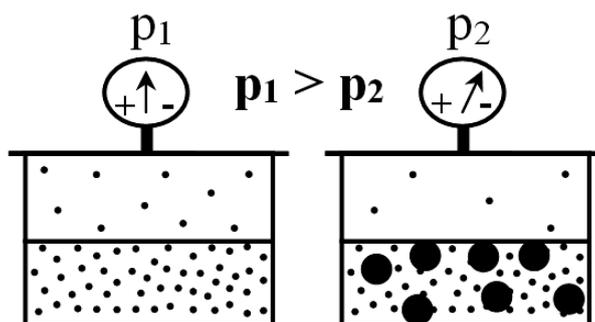


Рисунок 16. Понижение давления насыщенного пара над раствором

Чем выше концентрация растворённого вещества, тем ниже давление насыщенного пара над раствором. Данное явление для разбавленных растворов выражается *первым законом Рауля*: **относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле растворённого вещества в растворе.**

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0},$$

где P_0 и P – давление насыщенного пара над чистым растворителем и раствором, n_0 и n – число молей растворителя и растворённого вещества соответственно.

Вследствие понижения давления насыщенного пара над раствором происходит изменение температур его замерзания и кипения по сравнению с чистым растворителем. На рис.17 представлены изменения, наблюдаемые на диаграмме состояния воды при образовании ее раствора с нелетучим компонентом:

- Кривая $O'A'_2$, описывающая равновесие жидкость \leftrightarrow пар для раствора, лежит ниже, чем на диаграмме состояния чистой воды (кривая OA_2). Поэтому *точка кипения раствора при постоянном давлении сдвигается в область высоких температур.*
- Кривая $O'A'_1$, соответствующая равновесию лед \leftrightarrow жидкость для раствора смещается в область низких температур относительно кривой OA_1 на диаграмме состояния чистой воды. Это значит, что *при одинаковом давлении раствор будет замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.*

- Чем ниже давление насыщенного пара, то есть чем выше концентрация раствора, тем дальше тройная точка (O) сдвигается в область низких температур (O').

Таким образом, раствор замерзает при более низкой, а кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Водные растворы при атмосферном давлении замерзают при температуре ниже 273 К (0°C), а кипят при температуре выше 373 К (100 °C). При этом **разность между температурой замерзания чистого растворителя и раствора и их температурами кипения возрастает с повышением концентрации раствора**. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов выражаются зависимостями (*второй закон Рауля*):

$$\Delta t_{зам} = K c_m, \quad \Delta t_{кип} = E c_m,$$

где $\Delta t_{зам}$ и $\Delta t_{кип}$ – разность между температурами замерзания и кипения раствора и растворителя соответственно, c_m – моляльная концентрация раствора, K – криоскопическая константа, E – эбулиоскопическая константа.

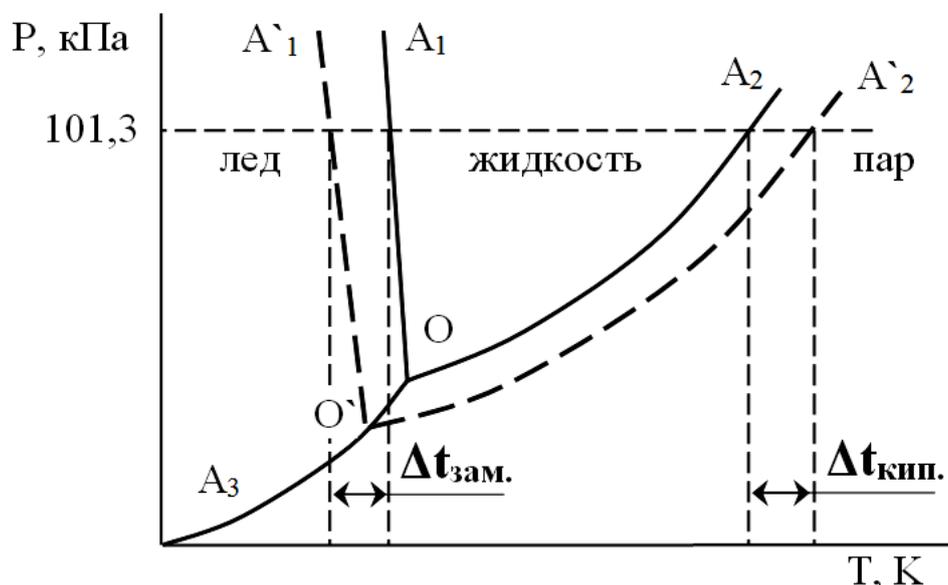


Рисунок 17. Диаграмма состояния воды (кривые равновесия OA_1 , OA_2 , OA_3) и водного раствора нелетучего вещества (кривые равновесия $O'A'_1$, $O'A'_2$ – обозначены пунктиром)

Криоскопическая («cryos» – холод) и эбулиоскопическая («ebulio» – вскипать) константы характеризуют только растворитель и не зависят от химической природы растворённого

вещества. **Криоскопическая константа** показывает, на сколько градусов понижается температура замерзания раствора концентрацией 1 моль/кг по сравнению с чистым растворителем. Значение K для воды составляет 1,86 град·кг/моль. **Эбулиоскопическая константа** показывает, на сколько градусов повышается температура кипения раствора концентрацией 1 моль/кг по сравнению с чистым растворителем. Значение E для воды равно 0,52 град·кг/моль. Температуры замерзания и кипения растворов в градусах Цельсия вычисляются по уравнениям:

$$t_{зам} = 0 - K c_m, \quad t_{кип} = 100 + E c_m.$$

Явление понижения температуры замерзания водных растворов играет определяющую роль в жизнестойкости биологических систем при пониженной температуре. Так как переход воды из жидкой фазы в лёд сопровождается увеличением объёма, то, например, при отсутствии растворённых веществ в клеточном соке замерзание его вызвало бы разрыв клеточных тканей и гибель растения. Присутствие же растворённых веществ снижает, иногда значительно, температуру замерзания клеточного сока, что определяет устойчивость растения к действию низких температур. Понижение температуры замерзания водных растворов используется при приготовлении антифризов (незамерзающих жидкостей), создании низких температур в технике, лабораторной практике и т. д.

Диффузия и осмос

При функционировании биологических систем, а также в неживой природе растворы являются основными проводящими фазами, в которых осуществляется транспорт компонентов, принимающих участие в протекании реакций, в обмене веществ, лежащих в основе почвенного плодородия, деструкции и образования горных пород и т.д. Перенос веществ в растворах осуществляется путем диффузии.

Диффузия – это самопроизвольный процесс переноса частиц растворённого вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента их концентрации в растворе. Процесс диффузии описывается уравнением первого

закона Фика: количество диффундирующего вещества dn в направлении от большей концентрации к меньшей за время $d\tau$, прямо пропорционально площади сечения S , через которое проходит диффузия, и градиенту концентрации $\frac{dC}{dx}$:

$$\frac{dn}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx},$$

где x – длина пути диффузии, а знак минус в правой части уравнения указывает на уменьшение концентрации. Коэффициент диффузии (D , м²/с) характеризует химическую природу диффундирующего вещества и зависит от температуры и в некоторой степени от концентрации раствора.

В случае установления стационарного режима диффузии градиент концентрации $\frac{dC}{dx}$ есть величина постоянная и его

можно заменить отношением $\frac{C_0 - C}{x}$, где x – толщина диффузионного слоя, C_0 и C – концентрации вещества на границах этого слоя.

Скорость диффузии обычно выражают потоком массы J , то есть количеством вещества, диффундирующего через границу площади сечения в единицу времени:

$$J = \frac{dn}{S \cdot d\tau} = D \frac{C_0 - C}{dx}.$$

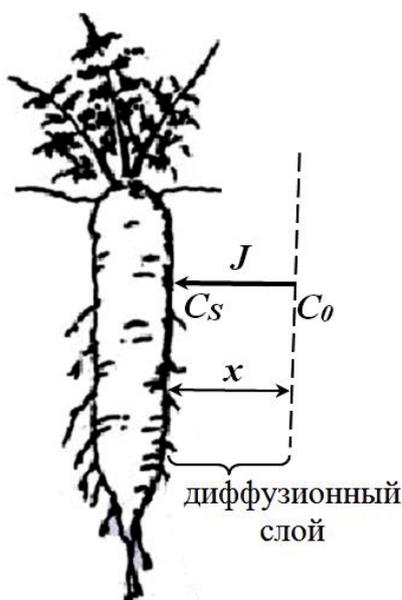
Таким образом, в стационарном процессе скорость диффузии прямо пропорциональна разности концентраций вещества и обратно пропорциональна толщине слоя диффузии.

По сравнению с другими сопутствующими процессами (химическая реакция, растворение) диффузия является гораздо более медленным процессом. Известно, что при одновременном протекании нескольких стадий общая скорость химического процесса определяется его самой медленной (лимитирующей) стадией. Поэтому диффузия часто определяет общую скорость процесса, как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Биологические системы являются гетерогенными, и поэтому

диффузионный перенос в них играет значительную роль при протекании обмена веществ.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из двух фаз, например, корень растения и окружающий его почвенный раствор (рис. 18). Концентрация вещества в массе раствора C_0 . Поток диффузии направлен к поверхности корня, через которую происходит поглощение растением питательных веществ. Скорость перехода границы раздела веществом выше, чем скорость диффузии и поэтому концентрация вещества у поверхности C_S ниже, чем в массе раствора. Если же вещество впитывается мгновенно, то $C_S = 0$ и тогда скорость диффузии

$$J = D \frac{C_0}{x}.$$



**Рисунок 18. Диффузия вещества в системе
раствор – корень растения.**

Данная зависимость позволяет, например, обосновать преимущество применения двойного суперфосфата перед фосфоритом в качестве минерального удобрения на почвах с нормальной кислотностью. Так как скорость растворения высока, то за концентрацию вещества в массе раствора C_0 можно принять его растворимость. Коэффициенты диффузии веществ в воде различаются не столь сильно и поэтому можно считать, что в случае фосфорита и двойного суперфосфата они примерно равны. Так как толщина диффузионного слоя в обоих случаях

одна и та же, то, учтя это обстоятельство, найдём отношение скоростей поступления молекул к поверхности корня.

$$\frac{J_{с.ф.}}{J_{ф.}} = \frac{C_0(с.ф.)}{C_0(ф.)}$$

где *с.ф.* – двойной суперфосфат, *ф.* – фосфорит. Растворимость двойного суперфосфата при 20 °С равна $5,0 \cdot 10^{-2}$, а фосфорита – $2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Подставив эти данные в уравнение, получим

$$J_{с.ф.} / J_{ф.} = 2000.$$

Диффузия является причиной проявления некоторых других свойств, характерных для биологических систем. Биологические системы представляют собой гетерогенные многокомпонентные образования, обмен веществ в которых проходит благодаря наличию клеточных мембран, способных пропускать одни и задерживать другие вещества. В 1748 г. Нолле, исследуя свойства свиного пузыря, впервые обнаружил, что растворитель (вода) проходит через мембрану из разбавленного раствора в более концентрированный. Перенос воды через мембрану осуществляется под действием разности её концентраций по обе стороны мембраны. Концентрация воды в более разбавленном растворе выше, а в более концентрированном ниже, и поэтому перенос воды проходит в раствор с большей концентрацией. Так было открыто явление, которое впоследствии было названо **осмосом**.

Осмосом называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя (воды) через полупроницаемую мембрану из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией. Наблюдать явление осмоса можно на установке, схема которой показана на рис.19. В левом пространстве прибора находится раствор водорастворимого вещества с относительно большой молекулярной массой (глюкоза, сахароза и т. д.), а в правом – сильно разбавленный раствор того же вещества (рис.19а). Поры в мембране достаточно велики для прохождения молекул воды, но не пропускают молекулы растворённого вещества. В начальный момент скорость переноса воды из правой части сосуда в левую больше, чем её скорость в обратном направлении. Поэтому

высота столба жидкости в левой части сосуда увеличивается (рис.19б).

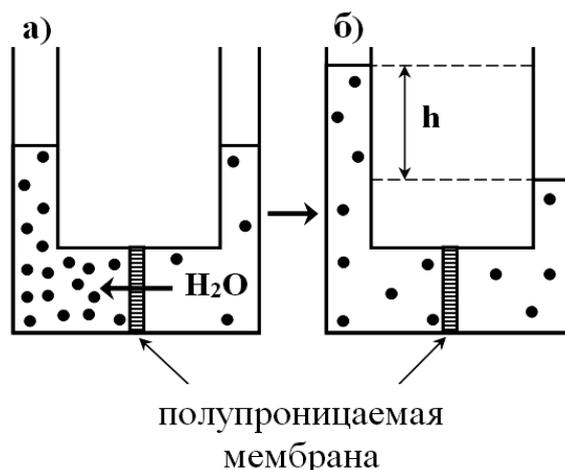


Рисунок 19. Явление осмоса.

Это продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто динамическое равновесие и концентрации не выровняются. В результате в левой части образуется столб жидкости, который будет оказывать гидростатическое давление на мембрану и нижележащие слои раствора, равное gh , где h – разность высот столбов в левой и правой частях прибора, g – ускорение свободного падения. Если первоначально к левой части прибора приложить это давление, то перенос молекул воды через мембрану будет исключён. **Гидростатическое давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы задержать осмос, называется осмотическим давлением раствора.**

В 1877 г. В. Пфедфер показал, что при постоянной температуре произведение осмотического давления растворителя, содержащего одну и ту же массу вещества, является постоянной величиной. Позже Я. Вант-Гофф на основании обобщения результатов по исследованию осмоса выявил, что величина осмотического давления для разбавленных растворов не зависит от природы растворителя, а определяется разностью концентраций растворов, разделённых мембраной, а также температурой. На основании этого им открыт закон, носящий его имя:

$$\pi = c \cdot R \cdot T,$$

где π – осмотическое давление, c – молярная концентрация вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. По виду закон Вант-Гоффа совпадает с уравнением

состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона), что указывает на аналогию поведения разбавленных жидких растворов с газами.

Осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворённое вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объём, что и раствор. Закон Вант-Гоффа справедлив до молярных концентраций 0,01 моль/л. Если же концентрация раствора выше, то следует использовать её моляльные значения (моль/кг растворителя).

Осмотические явления играют важную роль в жизни клетки. Каждая клетка отделена от внешней среды полупроницаемой мембраной, которая пропускает воду и практически не пропускает многие растворённые в воде вещества (рис. 20).

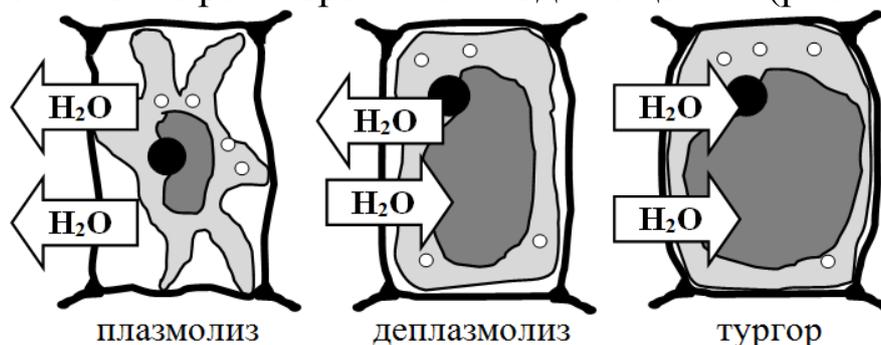


Рисунок 20 Осмотические явления в системе «клетка – раствор».

Обычно протоплазма содержит достаточно большое количество растворённых веществ при невысоком содержании их во внешнем растворе. Поэтому вода будет проходить внутрь клетки, вызывая увеличение её объёма. В результате клетка переходит в состояние осмотического напряжения, обусловленного осмотическим давлением, которое называется **тургором**. Нормальные растительные и животные клетки всегда находятся в состоянии тургора. Растворы, концентрация которых, а следовательно, и осмотическое давление ниже, чем в клетке, называются **гипотоническими**. Если концентрация внешнего раствора выше, чем концентрация веществ в протоплазме, то происходит перенос воды из клетки, протоплазма уменьшается в объёме. Это явление называется **плазмолизом**. Растворы, концентрация которых, а следовательно, и осмотическое давление выше, чем в клетке, называются **гипертоническими**.

Если молярные концентрации веществ вне и внутри клетки равны, то такие растворы называются **изотоническими**.

В клетках растений осмотическое давление достигает 0,5 - 2 МПа, а у некоторых растений, обитающих на засоленных почвах, оно может достигать 17 МПа. В точке роста злаков осмотическое давление достигает 5 МПа. Корни растения содержат больше растворённых веществ, чем почвенный раствор, и поэтому активно всасывают воду и питательные вещества. Гипертоническая болезнь связана с плазмолизом клеток мозга человека, поэтому рекомендуется употреблять в пищу как можно меньше поваренной соли. Раствор, использующийся при постановке капельниц, содержит 0,9 % NaCl, и является изотоническим относительно крови человека.

5.3 Свойства растворов электролитов

При исследовании свойств растворов было замечено, что растворы некоторых веществ не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. Измерения осмотического давления и температур замерзания и кипения растворов этих веществ показали, что при одной и той же молярной концентрации отношения экспериментальных результатов к данным, рассчитанным по законам Рауля и Вант-Гоффа, составляют одну и ту же величину, значение которой больше 1. Поэтому в уравнения, описываемые законами Вант-Гоффа и Рауля, был введён поправочный множитель i , названный изотоническим коэффициентом.

$$\pi = i C R T; \quad \Delta t_{зам} = i K c_m; \quad \Delta t_{кип} = i E c_m.$$

При объяснении причин этих явлений Аррениус выдвинул предположение, что в данных растворах молекулы распадаются на более мелкие частицы. Такие вещества были названы электролитами. На основании этого в 1886 г. Аррениус совместно с Оствальдом и Вант-Гоффом разработал теорию электролитической диссоциации, согласно которой при образовании раствора молекулы вещества в индифферентном растворителе диспергируются на более мелкие частицы, обладающие зарядом и называемые ионами.

Данный взгляд обладал рядом недостатков, которые были учтены Менделеевым в 1887 г. при создании химической

(гидратной) теории растворов, основу которой составили представления о химическом характере растворения веществ. Согласно этой теории растворение сопровождается химическим взаимодействием растворителя и вещества с образованием соединений – сольватов (или гидратов, если растворитель вода), способных менять свой состав и свойства при изменении температуры и концентрации раствора. В 1890 г. Каблуков и Кистяковский в результате синтеза представлений Аррениуса и Менделеева сформулировали современные **положения теории электролитической диссоциации** веществ в водных растворах:

1. Электролиты способны при растворении в соответствующих растворителях диссоциировать на противоположно заряженные частицы – ионы.
2. Процесс диссоциации молекул электролитов на ионы – обратим.
3. В электрическом поле положительно заряженные катионы перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные анионы – к аноду.
4. Образующиеся в результате диссоциации молекул ионы гидратированы, т.е. окружены гидратной оболочкой из молекул растворителя.

Под гидратацией подразумевают диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия молекул воды с ионами, приводящие к образованию координационных или водородных связей (рис.21).

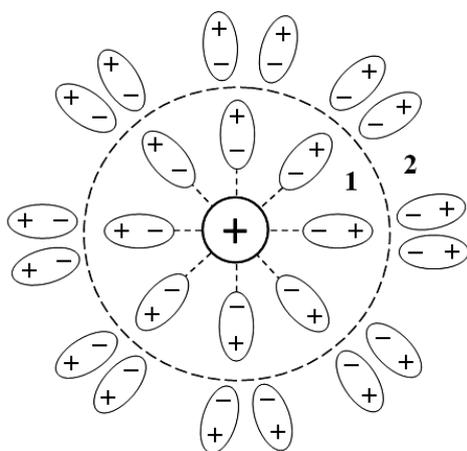


Рисунок 21. Структура гидратной оболочки катиона. 1 – плотная часть, 2 – диффузный слой гидратной оболочки.

Молекулы воды, находящиеся в плотной части гидратной оболочки наиболее прочно связаны с ионом, стабилизируя его состояние вне кристаллической решетки или молекулы вещества. Количество молекул воды, входящее в плотную часть гидратной оболочки составляет число гидратации иона и зависит от размера и заряда частицы, а также концентрации раствора. Молекулы диффузного слоя подвижны и способны обмениваться местами с такими же молекулами растворителя из объема раствора.

5. При растворении электролиты диссоциируют на ионы не полностью. Доля молекул, распавшихся в состоянии равновесия на ионы, количественно характеризуется степенью электролитической диссоциации (α):

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n + n_0},$$

где n – число продиссоциировавших молекул, N – общее число молекул, n_0 – число непродиссоциировавших молекул.

Степень электролитической диссоциации выражается или в долях единицы или в процентах. Если вещество в растворе не диссоциирует (неэлектролит), то $n = 0$ и $\alpha = 0$. При диссоциации некоторого числа частиц, отличного от нуля $0 < \alpha \leq 1$. Степень диссоциации связана с величиной изотонического коэффициента уравнением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1},$$

где ν – число ионов, которые могут образоваться при полной диссоциации молекул.

По величине степени диссоциации, которую вещества проявляют при 25° С в растворах с концентрацией 0,1 моль/л, Аррениус разделил электролиты на:

слабые ($\alpha < 3\%$), **средние** ($3\% < \alpha < 30\%$) и **сильные** ($\alpha > 30\%$).

К слабым электролитам относятся практически все органические кислоты (муравьиная, уксусная и др.), некоторые неорганические кислоты (угольная H_2CO_3 , сероводородная H_2S , циановодородная HCN и др.), нерастворимые в воде основания и гидроксид аммония NH_4OH . К сильным электролитам относятся

серная, хлороводородная, азотная кислоты, щёлочи (гидроксиды натрия, калия, бария и др.), а также практически все соли.

Процесс диссоциации электролита АВ можно записать как



При диссоциации электролитов устанавливается равновесие, которое количественно характеризуется константой равновесия (константа диссоциации или ионизации):

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}.$$

Например, при диссоциации угольной кислоты:



$$K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}.$$

Степень диссоциации слабого электролита связана с его константой по закону разбавления Оствальда:

$$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

где c – концентрация электролита. Если $\alpha \ll 1$, выражение закона разбавления Оствальда упрощается: $K = c \cdot \alpha^2$.

Аррениус предполагал, что как слабые, так и сильные электролиты в растворах распадаются на ионы не полностью. Однако, если теория электролитической диссоциации для слабых электролитов была подтверждена большим количеством фактов, то для сильных электролитов наблюдались значительные отклонения от закона действующих масс. Было установлено, что константа диссоциации сильных электролитов, рассчитанная по приведённому уравнению, зависит от концентрации и при её повышении уменьшается.

В 1923 г. П. Дебай и Э. Хюккель предложили **теорию сильных электролитов**, согласно которой эти электролиты в растворах полностью распадаются на ионы ($\alpha = 1$). В основу теории сильных электролитов положена модель строения их растворов. В основе модели лежат следующие положения.

1. В растворах сильных электролитов действуют электростатические силы притяжения между разноимёнными и отталкивания между одноимёнными ионами.
2. Вокруг каждого иона образуется «ионная атмосфера», состоящая из ионов противоположного знака.
3. Каждый из ионов «ионной атмосферы» находится в окружении другой «ионной атмосферы» и поэтому раствор сильного электролита можно рассматривать как систему равномерно распределённых разноимённых ионов, каждый из которых находится в центре силового поля, создаваемого окружающими ионами.

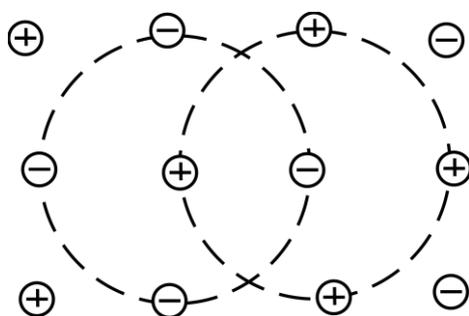


Рисунок 22. Модель раствора сильного электролита и схема взаимодействия «ионных атмосфер»

Таким образом, ионы в растворе расположены как в кристалле, но на значительно большем расстоянии. При этом молекулы растворителя ослабляют взаимодействие между ионами. В сильно разбавленных растворах взаимодействие между ионами незначительно и $\alpha = 1$. Однако при увеличении концентрации взаимодействие между ионами усиливается, что снижает скорость их движения. Это хорошо иллюстрируется снижением скорости движения ионов в поле постоянного электрического тока (рис. 23). Под действием поля центральный ион движется к одному полюсу, а «ионная атмосфера» – к другому. Происходит торможение ионов, чему способствует также наличие у ионов гидратных оболочек. Чем выше концентрация раствора, тем плотнее «ионная атмосфера» и тем медленнее движутся ионы.

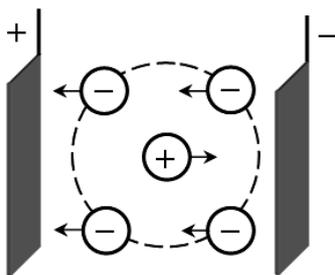


Рисунок 23 Движение ионов сильного электролита в поле постоянного тока

Межионные взаимодействия уменьшают осмотическое давление, $\Delta t_{зам}$ и $\Delta t_{кин}$ растворов и тем самым значение изотонического коэффициента. Создаётся впечатление, что в растворе находится меньше ионов, чем в действительности. Поэтому вычисленная из значения изотонического коэффициента степень диссоциации является не истинной, а кажущейся. Соответствующая этой степени диссоциации **эффективная концентрация** называется **активностью**. Активность отличается от концентрации тем, что в ней учтены силы межионного взаимодействия в растворах. В настоящее время расчёты свойств сильных электролитов проводятся с использованием понятия активности как электролитов, так и отдельных ионов.

Активность (a) связана с истинной концентрацией (c) выражением:

$$a = f \cdot c,$$

где f – коэффициент активности. Величина f включает поправку на силы взаимодействия между ионами в растворе и обычно определяется экспериментальным путём. Значение коэффициента активности изменяется в пределах $0 < f \leq 1$. В сильно разбавленных растворах $f = 1$ и $a = c$, но с повышением концентрации $f < 1$ и тем меньше, чем выше концентрация.

Активность иона в зависимости от концентрации других ионов может быть рассчитана, если использовать значение ионной силы раствора. **Ионной силой** раствора электролита (μ) называется величина, равная полусумме произведений концентраций (c) каждого из ионов на квадрат их заряда z :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 \cdot c$$

Она увеличивается с повышением концентрации, что приводит к снижению коэффициентов активности ионов. Коэффициент активности не зависит от химической природы иона и одинаков для всех равнозарядных ионов при определённой ионной силе раствора (таблица 3). Коэффициенты активности ионов в водах с низким солесодержанием (до 0,2 г/л или 0,01 моль/л) близки к 1, однако при расчётах свойств воды с большим солесодержанием их необходимо учитывать. Зависимость коэффициента активности иона от ионной силы (при μ до 0,01) описывается уравнением:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu},$$

а в растворах с ионной силой от 0,01 до 0,5 – по уравнению:

$$\lg f = -\frac{0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Таблица 3. Коэффициенты активности (f) ионов с различным зарядом при различной ионной силе

Ионная сила раствора	f		
	однозарядные	двухзарядные	трёхзарядные
0,00	1	1	1
0,001	0,96	0,87	0,72
0,002	0,95	0,81	0,63
0,005	0,92	0,72	0,48
0,01	0,89	0,63	0,35
0,02	0,87	0,57	0,28
0,05	0,81	0,43	0,15
0,10	0,76	0,34	0,084
0,20	0,70	0,24	0,041
0,50	0,62	0,15	0,014

Верхний предел применимости этого уравнения 50 ммоль/л, что отвечает солесодержанию воды до нескольких граммов в литре и соответствует солоноватым водам.

Закономерности, вытекающие из теории сильных электролитов, применимы для расчёта свойств растворов, образующихся в естественных условиях. Природные воды соприкасаются с горными породами (силикатами, карбонатами и

др.), которые являются практически нерастворимыми. Однако абсолютно нерастворимых в воде веществ нет, и для них используется термин «малорастворимые электролиты». Контакт воды с поверхностью малорастворимого электролита, например CaCO_3 , начинается с его растворения с образованием ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Вследствие малой растворимости карбоната кальция величина его поверхности при этом практически не изменяется и поэтому скорость растворения v_1 является постоянной величиной: $v_1 = k_1$, т.к. концентрацию твердого CaCO_3 можно приравнять к единице. Повышение концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в растворе приводит к протеканию обратной реакции – переходу ионов из раствора на поверхность с образованием CaCO_3 . Скорость такой реакции v_2 зависит от активности ионов и выражается уравнением:

$$v_2 = k_2 \cdot a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}},$$

где k_2 – константа скорости обратной реакции.

В состоянии динамического равновесия скорости выравниваются $v_1 = v_2$, образуется насыщенный раствор, и тогда

$$k_1 / k_2 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Отношение k_1/k_2 является постоянной величиной (K_S) и называется **константой произведения растворимости**. K_S – это **произведение активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при определённой температуре**:

$$K_S = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

В таблице 4 приведены некоторые значения K_S .

Таблица 4. Константы произведения растворимости (K_S) некоторых электролитов при 20 °С

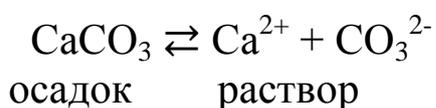
Электролит	K_S	Электролит	K_S
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-38}$
Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-58}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-12}$
Ca(OH) ₂	$3,1 \cdot 10^{-5}$	MnCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$

CuCO_3	$1,4 \cdot 10^{-10}$	PbSO_4	$2,0 \cdot 10^{-8}$
FeCO_3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	ZnCO_3	$6,0 \cdot 10^{-11}$
Fe(OH)_2	$4,8 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH)_2	$5,0 \cdot 10^{-17}$

Вследствие того, что растворимость малорастворимых соединений невелика, равновесный раствор представляет собой сильно разбавленный раствор, в котором коэффициенты активности ионов и степень диссоциации близки к 1. Малорастворимые вещества являются сильными электролитами и тогда активности могут быть заменены на концентрации $K_S = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$. Зная величину константы произведения растворимости, можно определить растворимость вещества, и наоборот, из растворимости электролита можно вычислить K_S .

Для бинарного электролита, например, CaCO_3 , BaSO_4 или AgCl концентрации противоположно заряженных ионов в растворе равны. Обозначив концентрацию ионов x , получим $K_S = x^2$; $x = \sqrt{K_S}$. Так как при растворении одного моля такого электролита образуется по одному молю катионов и анионов, то молярная концентрация электролита в растворе тоже равна x . Умножив эту величину на молярную массу электролита (M), получим величину растворимости S данного соединения: $S = M \sqrt{K_S}$.

Если в растворе содержится хорошо растворимый электролит, в составе которого имеется ион одноимённый с ионом малорастворимого электролита, то растворимость последнего уменьшается. Это происходит в результате смещения диссоциации малорастворимого соединения в сторону образования осадка:



Если же в раствор ввести другой хорошо растворимый сильный электролит, не содержащий одноимённых ионов с ионами малорастворимого соединения, то вследствие увеличения ионной силы раствора коэффициенты активности уменьшаются, что приводит к повышению концентрации ионов малорастворимого электролита, то есть растворимости. Это явление называется **солевым эффектом**.

Изменение растворимости малорастворимых электролитов может происходить также при изменении кислотности среды. Это имеет место, если ионы малорастворимого электролита способны образовывать хорошо растворимые соединения. Например, ранее (раздел 3) было показано, что при взаимодействии кислотного оксида диоксида углерода в водной среде с карбонатными горными породами. Растворение карбоната кальция приводит к образованию карстовых пустот в породе. Обратные реакции лежат в основе образования в этих пещерах карбоната кальция в виде сталактитов и сталагмитов.

5.4 Кислотно-основные равновесия в водных растворах

Вода является очень слабым электролитом. Степень диссоциации молекул химически чистой воды при 22°C составляет $1,8 \cdot 10^{-9}$ или $1,8 \cdot 10^{-7}$ %. Процесс диссоциации воды описывается следующим уравнением:



Вследствие низких значений активностей ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе ($f=1$), их можно заменить величинами концентраций. Тогда константа диссоциации $K_{\text{H}_2\text{O}}$ будет равна:

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

Экспериментально установлено, что $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \cdot 10^{-16}$ при 22°C.

Так как степень диссоциации воды крайне низка, то можно считать, что практически все молекулы воды недиссоциированы, а концентрация её недиссоциированных молекул – величина постоянная. Один литр воды имеет массу 1000 г, а молярная концентрация воды в воде будет равна $1000/18 = 55,56$ моль/л. Подставив числовые значения в уравнение и проведя математические расчёты, получим:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_w$$

Произведение концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и водных растворах при определённой температуре есть величина постоянная и называется ионным произведением воды (K_w). Так как ионное произведение воды постоянная

величина, то увеличение содержания в растворе одного из составляющих его ионов (H^+ или OH^-) ведёт к соответствующему снижению содержания концентрации другого. При равенстве концентраций $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ реакция среды нейтральная, если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то среда будет кислой, а при $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – щелочной. Так как концентрации ионов водорода и гидроксила выражены отрицательной степенью числа 10, это создаёт неудобства при расчёте концентрации. Сёренсен в 1920 г. ввёл новое понятие «рН», где концентрация ионов водорода выражается в виде её десятичного логарифма:

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

Величина рН раствора – это отрицательный десятичный логарифм равновесной концентрации ионов водорода в этом растворе. Аналогичным образом концентрация гидроксид-ионов может быть выражена как $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$. Логарифмирование уравнения ионного произведения воды и перемена знака дают:

$$-\lg [\text{H}^+] - (-\lg [\text{OH}^-]) = 14.$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

На практике величиной рОН не пользуются, так как она зависит от рН, значения которого достаточно, чтобы охарактеризовать кислотность или щёлочность раствора.

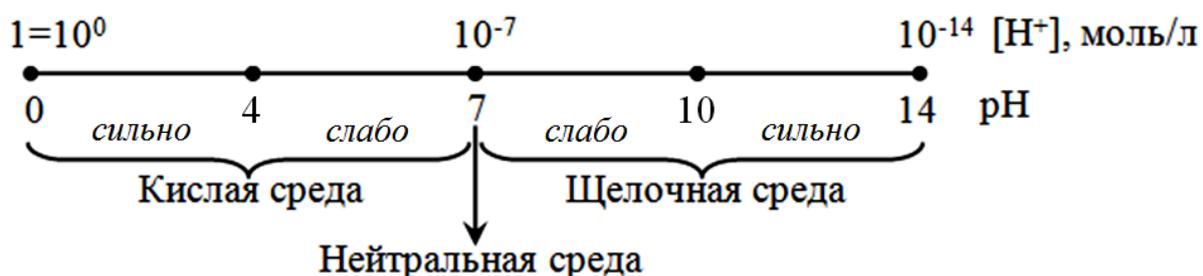
На величину K_w значительное влияние оказывает температура. С повышением температуры увеличивается степень диссоциации воды, а следовательно, и значение K_w . В таблице 5 показаны зависимости K_w и рН, характеризующего нейтральную среду, от температуры.

Таблица 5. Зависимости K_w и рН от температуры

Т, К	K_w	рН
273	$1,139 \cdot 10^{-16}$	7,97
291	$5,702 \cdot 10^{-15}$	7,11
298	$1,008 \cdot 10^{-14}$	6,99
323	$5,474 \cdot 10^{-14}$	6,63
373	$5,900 \cdot 10^{-13}$	6,12

В зависимости от степени отклонения величины рН от нейтральной среды условно принято выделять слабокислые,

сильнокислые, слабощелочные и сильнощелочные водные растворы. Для этого удобно пользоваться шкалой рН:



Сильнокислые или сильнощелочные растворы содержат достаточно большие количества свободных кислот или оснований. Слабокислые и слабощелочные растворы содержат либо кислоты и основания в малых концентрациях, либо соли, способные вступать в реакции гидролиза. Вычисление рН для растворов с концентрацией H^+ или OH^- -ионов более 10^{-3} моль/л должно проводиться с учётом коэффициентов активности.

Шкала рН не ограничивается пределами от 0 до 14. Например, концентрированные растворы минеральных кислот могут иметь значения рН меньше 0, а щелочей больше 14. Присутствие в растворе органических растворителей понижает степень диссоциации воды и рН такого раствора может быть гораздо выше 14. Существующие приборы для измерения рН (иономеры, рН-метры и др.), позволяют измерять рН растворов в пределах от -1 до +19.

Значение величины рН важно для оценки качества воды. Величина рН большинства поверхностных вод колеблется в пределах 6,5 - 8,5. Подземные воды могут иметь более низкие значения. Такими являются, например, железосодержащие рудничные воды, а также воды болот, содержащие значительное количество гумусовых кислот. Водные вытяжки из чернозёмов различного типа имеют слабокислую, а из солонцовых почв – слабощелочную реакцию.

Для данного конкретного водного объекта обычно значение рН постоянно. Это связано с присутствием в водах буферной системы, включающей растворённый диоксид углерода и гидрокарбонаты. Поэтому отклонение от известного постоянного значения рН служит признаком загрязнения воды. Дистиллированная вода при соприкосновении с воздухом

вследствие растворения CO_2 имеет слабокислую реакцию ($\text{pH} \approx 5,6$). Морская и океаническая воды имеют pH в пределах 8,2 - 8,5.

Классификация кислот и оснований по отношению к воде

Как было показано выше, сильные электролиты диссоциируют на ионы полностью, а активность их ионов зависит от концентрации в растворе. Вследствие этого процесс диссоциации сильных кислот может быть записан как



Реакция направлена только в сторону образования ионов, и поэтому к такой системе нельзя применить закон действующих масс. Слабые электролиты диссоциированы лишь частично, и наряду с диссоциацией их молекул протекает обратная реакция – взаимодействие ионов с образованием молекул. Для таких систем можно записать уравнение, характеризующее равновесие:



Применив закон действующих масс, найдём значение константы равновесия $K_{\text{Д}}$:

$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Аналогичным образом можно показать, что к диссоциации сильных оснований (KtOH) не применим закон действующих масс, а в растворе слабого основания устанавливается равновесие:

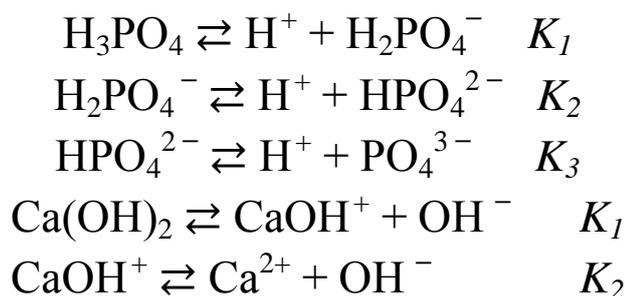
$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{Kt}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KtOH}]}$$

Полученные константы равновесия называются константами диссоциации слабых кислот и оснований. Так как содержание ионов в растворах слабых электролитов значительно ниже, чем недиссоциированных молекул, то значения констант диссоциации выражается величинами намного меньшими 1. Поэтому по аналогии с pH $K_{\text{Д}}$ принято выражать в логарифмическом виде:

$$\text{p}K = -\lg K_{\text{Д}}$$

Чем меньше значение константы диссоциации кислоты или основания в растворе, тем больше значение $\text{p}K$. Многоосновные

кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, например:



В таблице 6 приведены значения констант диссоциации и pK некоторых кислот и оснований в водных растворах. В случае если известно, какой электролит и в какой концентрации содержится в растворе, можно провести предварительный теоретический расчёт pH этого раствора.

Таблица 6. Значения констант диссоциации и pK некоторых кислот и оснований в водных растворах

Название	Формула	K_D	pK
Кислоты			
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Метакремневая*	H_2SiO_3	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Фтороводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Сернистая*	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
Циановодородная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Угольная*	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
Уксусная	CH_3COOH	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Ортофосфорная*	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Основания			
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	2,28
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,33

* - значение константы диссоциации многоосновных кислот по первой ступени.

В таблице 7 приведены примеры такого расчета для растворов сильных и слабых кислот и оснований. В расчетах можно использовать молярную (c) или нормальную (c_n)

концентрации, между которыми существует взаимосвязь $c_n = n \cdot c$, где n – число эквивалентов вещества, участвующих в процессе. Для кислот n совпадает с числом отщепляющихся от молекулы катионов водорода, для оснований – с числом гидроксид анионов. Для электролитов, диссоциирующих только по первой ступени, $c_n = c$.

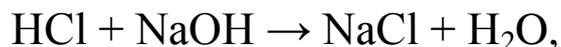
Таблица 7. Примеры расчёта рН растворов сильных и слабых кислот и оснований

Формула для расчёта	Пример
Сильная кислота (HCl, HNO ₃)	
$[H^+] = c_n;$ $pH = -\lg c_n$	$c_n (HNO_3) = 0,01$ моль/л $[H^+] = 0,01 = 10^{-2}$ моль/л $pH = -\lg 10^{-2} = 2$
Сильное основание (NaOH, KOH)	
$[OH^-] = c_n;$ $[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]};$ $pH = 14 + \lg c_n$	$c_n (KOH) = 0,001 = 10^{-3}$ моль/л, $pH = 14 + \lg 10^{-3} = 14 - 3 = 11$
Слабая кислота (HCN, HNO ₂)	
$[H^+] = c_n \cdot \alpha = \sqrt{K_D \cdot c_n},$ $pH = \frac{1}{2} pK_D - \frac{1}{2} \lg c_n$	$c_n (HCN) = 0,01 = 10^{-2}$ моль/л, $pK(HCN) = 9,21;$ $pH = \frac{1}{2} \cdot 9,21 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 4,6 + 1 = 5,6$
Слабое основание (NH ₄ OH)	
$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_D \cdot c_n}}$ $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_D + \frac{1}{2} \lg c_n$	$c_n (NH_4OH) = 0,1 = 10^{-1}$ моль/л, $pK(NH_4OH) = 4,73;$ $pH = 14 - \frac{1}{2} 4,73 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,14$

Гидролиз солей

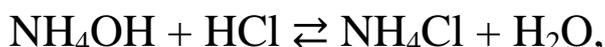
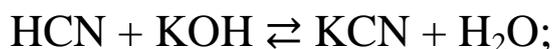
При растворении в воде соли, образованные взаимодействием кислот и оснований различной силы, ведут себя

по-разному. Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием в результате реакции нейтрализации, например:



то при растворении её в воде происходит распад на ионы, и их гидратация. Обратная реакция практически не осуществима, так как в правой части уравнения находится очень слабый электролит – вода, а в левой сильные электролиты, рН растворов таких солей близок к 7.

Соли, образованные при нейтрализации слабых кислот или оснований по реакциям:



реагируют с молекулами воды, так как в левых частях уравнений реакций содержатся слабые электролиты (HCN, NH₄OH). Поэтому в данных случаях возможно протекание обратных реакций. Реакции, идущие справа налево в данных уравнениях, – это **реакции гидролиза**. Таким образом, гидролиз можно рассматривать как реакцию, обратную реакции нейтрализации. Гидролиз вызывает нарушение равновесия диссоциации воды, и в результате её реакция раствора может быть кислой или щелочной.

Гидролизом называется сдвиг равновесия диссоциации воды в присутствии анионов слабых кислот или катионов слабых оснований с образованием малодиссоциированных соединений (слабых электролитов).

При гидролизе солей могут наблюдаться следующие варианты.

1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой.

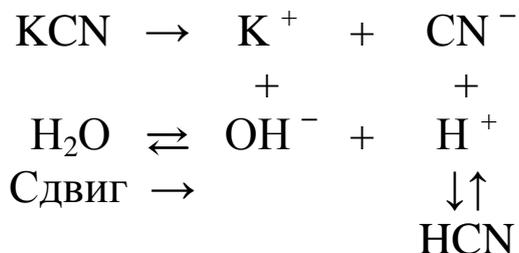
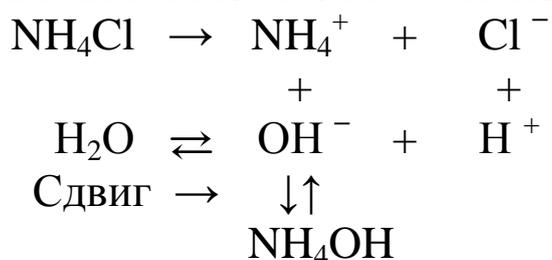


Схема иллюстрирует сдвиг равновесия диссоциации воды. Соль KCN – сильный электролит и диссоциирует полностью. Катион этой соли (K⁺) не может сдвинуть равновесие

диссоциации воды, так как гидроксид калия тоже сильный электролит. Цианид-ионы (CN^-), наоборот, связывают ион водорода с образованием слабой циановодородной кислоты. В результате среда образовавшегося раствора определяется наличием несвязанных гидроксид-ионов, и его рН находится в щелочной области.

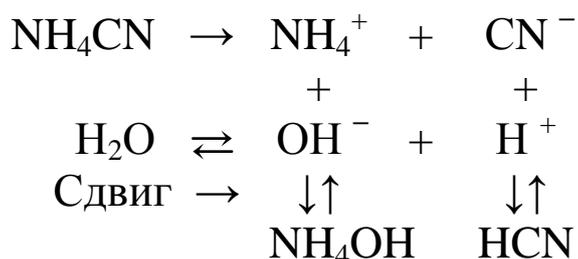
2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой.



В данном случае сдвиг равновесия диссоциации воды происходит из-за связывания гидроксид-ионов ионами NH_4^+ с образованием слабого электролита NH_4OH . Ионы водорода хлорид-ионами не связываются, так как хлороводородная кислота является сильной. В результате гидролиза рН раствора находится в кислой области.

Величину сдвига равновесия характеризует степень гидролиза. Чем слабее образующееся в результате гидролиза малодиссоциированное соединение, тем сильнее сдвиг равновесия диссоциации воды и тем дальше от нейтрального значение рН раствора соли.

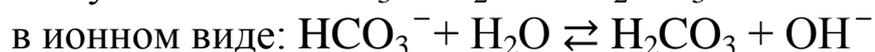
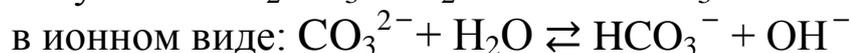
3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.



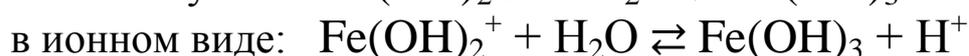
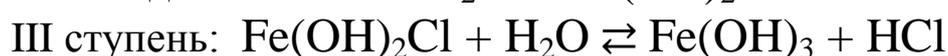
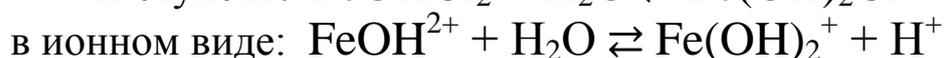
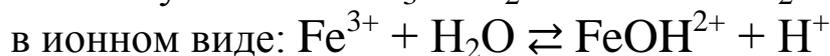
В данном случае продукты гидролиза представляют собой слабые электролиты. Поэтому оба они способствуют сдвигу равновесия диссоциации воды. Степень гидролиза таких солей практически близка к 100 %. Кислотность среды при этом формируется таким образом, что чем слабее образующийся электролит, тем в большей степени он сдвигает равновесие диссоциации воды. Если более слабой является образующаяся

кислота, то рН раствора выше 7, а если более слабым является основание, то рН раствора ниже 7. Например, раствор ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) имеет $\text{pH} = 7,00$, так как константы диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония практически равны (табл. 6). Раствор цианида аммония имеет щелочную реакцию, так как pK циановодородной кислоты 9,21, а гидроксида аммония 4,73.

Соли, образованные многоосновными слабыми кислотами и сильными основаниями, а также многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами, гидролизуются ступенчато. Например, гидролиз карбоната натрия протекает следующим образом:



Гидролиз хлорида железа (III):



Гидролиз таких солей идёт преимущественно по первой ступени, на которой реакция практически заканчивается.

Величины рН растворов гидролизующихся солей можно вычислить, если известна их концентрация в растворе. В таблице 8 показаны примеры расчёта рН для первой ступени гидролиза ($c_n = c$).

Таблица 8. Примеры расчёта рН растворов гидролизующихся солей

Формула для расчёта	Пример
Соль слабой кислоты и сильного основания (KCN , CH_3COONa)	
$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$	$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 = 10^{-1}$ моль/л $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75,$

	$pH = 7 + \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 8,88$
Соль слабого основания и сильной кислоты (NH₄Cl)	
$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg c_{соли}$	$c(NH_4Cl) = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л}$ $pK(NH_4OH) = 4,73,$ $pH = 7 - \frac{1}{2} 4,73 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 5,14$
Соль слабого основания и слабой кислоты (NH₄CN)	
$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл} - \frac{1}{2} pK_{осн}$	$pK(HCN) = 9,21,$ $pK(NH_4OH) = 4,73$ $pH = 7 + \frac{1}{2} 9,21 - \frac{1}{2} 4,73 = 9,24$

Так как гидролиз – процесс обратимый, то равновесие его реакций можно смещать вправо связыванием OH⁻ или H⁺-ионов добавлением в раствор соответствующих кислот или оснований. Увеличение температуры также повышает степень гидролиза. В случае приведённых выше реакций гидролиза температура способствует снижению растворимости CO₂ при разложении угольной кислоты в первом примере или хлороводорода при гидролизе солей железа во втором примере. Удаление продуктов реакции из системы смещает равновесие реакции вправо.

Буферные растворы

Буферность – это способность системы противостоять внешним воздействиям («buff» – смягчать удар). Многие технологические и большинство биохимических процессов протекают в условиях постоянных значений pH. Это обеспечивается присутствием в растворах веществ, способствующих стабилизации pH. **Буферным действием называется свойство растворов сохранять определённое значение pH при введении в них сильной кислоты или щёлочи. Растворы, обладающие буферным действием, называются буферными смесями.**

Буферные растворы содержат компоненты, диссоциирующие с образованием одноимённых ионов, но отличающихся по степени диссоциации. По химическому составу буферные смеси бывают нескольких видов.

1. Смесь слабой кислоты и её соли, например, ацетатная ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), формиатная ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$).

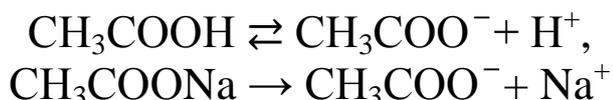
2. Смесь слабого основания и его соли, например, аммонийная ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

3. Смесь двух кислых солей, например, фосфатная ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$).

4. Смесь кислой и средней солей, например, карбонатная ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

5. Буферным действием обладают также достаточно концентрированные растворы кислот и оснований.

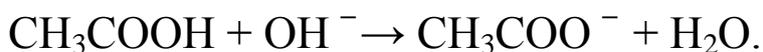
Механизм буферного действия заключается в том, что при добавлении в буферный раствор кислоты или щёлочи его компоненты связывают ионы H^+ или OH^- в малодиссоциированные соединения. Рассмотрим это на примере ацетатной буферной смеси. Компоненты буферной смеси диссоциируют согласно уравнениям:



Ацетат натрия как соль является сильным электролитом и диссоциирует полностью. Действие одноимённого ацетат-иона подавляет диссоциацию слабого электролита – уксусной кислоты. Таким образом, концентрация ацетат-ионов в растворе определяется только диссоциацией соли, а уксусная кислота находится практически в недиссоциированном виде. Если к данной смеси добавить раствор кислоты, то при смещении равновесия ионы H^+ будут взаимодействовать с ацетат-ионами, образуя малодиссоциированное соединение – уксусную кислоту:



Если к раствору добавить раствор щёлочи, то ионы OH^- взаимодействуют с тем небольшим количеством ионов H^+ , которые образуются при диссоциации уксусной кислоты, с образованием некоторого количества ацетат-ионов и воды:



Как уксусная кислота, образующаяся при добавлении в раствор H^+ -ионов, так и вода, образующаяся при добавлении OH^- -

ионов, являются слабыми электролитами. Связывание ионов H^+ и OH^- компонентами буферной смеси предотвращает резкие изменения рН системы.

Несмотря на подавление диссоциации уксусной кислоты ацетат-ионами соли, величина рН раствора всё же определяется степенью диссоциации кислоты в буферной смеси. Запишем уравнение константы диссоциации кислоты:

$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Так как уксусная кислота практически недиссоциирована, то можно принять, что концентрация её молекул равна общей концентрации кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{к}}$. В этом случае содержание ацетат-ионов равно концентрации соли $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{с}}$. После подстановки этих данных в уравнение и математических преобразований получим:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}}$$

Аналогичным образом можно показать, что для смеси, содержащей слабое основание и его соль, расчёт рН может быть приведён по уравнению:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{с}}}$$

Таким образом, значение рН, создаваемое буферными смесями, зависит от силового показателя слабого электролита, входящего в состав смеси и от соотношения концентраций компонентов. Так как при разбавлении смеси концентрации компонентов изменяются одинаково, то разбавление практически не влияет на величину рН.

Буферное действие может проявляться в определённых пределах. Характеристикой буферных растворов является буферная ёмкость. **Буферная ёмкость выражается количеством моль-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на 1.** Буферная ёмкость тем больше, чем выше концентрация компонентов, образующих буферную смесь. Если сместить рН буферной смеси более чем на

единицу, то происходит её разрушение. Смещение рН буферной смеси в пределах единицы снижает буферную ёмкость по одному из компонентов, но повышает по другому. Так как буферное действие проявляется в пределах $pH \pm 1$, то каждая буферная смесь характеризуется пределом, в котором может быть использована. Так пределы действия ацетатной буферной смеси находятся при рН 4 - 6; формиатной – 3 - 5; аммонийной – 8 - 10; фосфатной – 6 - 8.

Буферные смеси играют большую роль при функционировании биологических систем. Состояние внутренней среды организмов в большей степени связано с концентрацией водородных ионов. Активность процессов, протекающих в тканях, зависит от рН. Изменение интервала рН может влиять на направление ферментативного процесса. Например, тканевые катепсины в нейтральной среде катализируют синтез белка, а в кислой его распад. Постоянство рН крови определяется фосфатной и карбонатной буферными смесями. Последняя определяет рН крови в соответствии с уравнением:

$$pH = 6,35 - \lg \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]} .$$

Повышение содержания диоксида углерода в воздухе вызывает увеличение его растворимости в крови и смещение рН в кислую область, что нарушает нормальное протекание биохимических реакций. Аналогичным образом действует недостаток в питьевой воде гидрокарбонатов (HCO_3^- -ионов). Наиболее мощным является гемоглобиновый буфер – смесь гемоглобина, являющегося слабой кислотой, и его калиевой соли. Гемоглобиновый буфер обеспечивает около 75 % буферной ёмкости крови. Характерным для биологических систем является белковый буфер – смесь протеина и его соли.

При кондиционировании воды поддержание оптимальной величины рН также является необходимым. Биологическая очистка воды требует постоянства рН для нормального функционирования очищающих микроорганизмов. Так буферные свойства иловой воды определяются наличием карбонатной, аммонийной и фосфатной буферных смесей. Кислые и щелочные

стоки, попадающие в водоёмы, нейтрализуются карбонатной буферной системой природных вод ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$). В щелочной воде ($\text{pH} > 8,5$) буферные свойства природных вод определяются смесью карбонатов и гидрокарбонатов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Растворы. Растворимость веществ. Растворимость газов в жидкостях.
2. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
3. Давление насыщенного пара над раствором. 1-й закон Рауля.
4. Диаграмма состояния чистых веществ. Правило фаз.
5. 2-й закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия.
6. Растворы электролитов. Изотонический коэффициент. Сильные и слабые электролиты. Теория сильных электролитов.
7. Кислотно-основное равновесие. Понятие о pH.
8. Расчет pH растворов сильных и слабых кислот.
9. Расчет pH растворов сильных и слабых оснований.
10. Гидролиз. Расчет pH растворов гидролизующихся солей.
11. Буферные системы. Буферная емкость. Расчет pH буферных смесей.