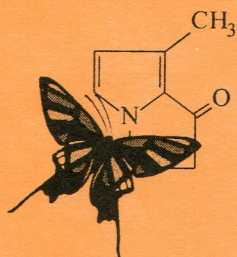


Факультет



естественных наук

А. П. Чупахин

Ионные равновесия в водных растворах

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

А. П. ЧУПАХИН

Ионные равновесия в водных растворах

Учебное пособие

Новосибирск -
2015

УДК 544.35
ББК Г245я73
Ч 920

Чупахин, А. П.

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

ISBN 978-5-4437-0465-4

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

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

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

УДК 544.35
ББК Г245я73

© Новосибирский государственный университет, 2015

© А. П. Чупахин, 2015

ISBN 978-5-4437-0465-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

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

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

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

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

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