

РАСТВОРЫ СЛАБЫХ И СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РАСТВОРОМ И ОСАДКОМ МАЛОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Теория электролитической диссоциации Аррениуса

Все вещества по способности проводить электрический ток делятся на электролиты и неэлектролиты.

Электролиты – это вещества, растворы или расплавы которых способны проводить электрический ток, то есть вещества, которые в растворах или расплавах распадаются на ионы, то есть диссоциируют (ионизируют).

Электролитами являются кислоты, основания, соли и другие вещества. В этих веществах имеется ионная химическая связь (например, NaCl) или сильнополярная и среднеполярная ковалентная химическая связь (например, HCl, H₂S).

Неэлектролиты – это вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток, то есть не распадаются на ионы.

К неэлектролитам относится большинство органических соединений. Для этих веществ характерны ковалентные неполярные (например, H₂, O₂) или малополярные (например, CH₄) химические связи.

К представлению об электролитах С.Аррениус пришел при изучении коллигативных свойств растворов и электропроводности растворов. До С.Аррениуса ученые полагали, что электролиты проводят электрический ток в результате диссоциации молекул электролита на ионы, причем диссоциация молекул растворенного электролита на ионы происходит только под действием электрического тока. Однако С.Аррениус установил, что соли, кислоты и основания, для которых изотонический коэффициент $i > 1$, образуют проводящие ток растворы, то есть являются электролитами, причем с разбавлением раствора растворителем (уменьшением концентрации электролита) значение изотонического коэффициента увеличивается.

Эти отклонения изотонического коэффициента от единицы нельзя было объяснить ничем иным, кроме как увеличением числа частиц растворенного вещества, то есть диссоциацией (ионизацией) молекул электролита в растворе на более мелкие частицы (ионы). Сравнив экспериментальные значения изотонических коэффициентов i , найденные по коллигативным свойствам растворов электролитов, с рассчитанными значениями i на основании его данных по электропроводности растворов электролитов, Аррениус установил, что эти коэффициенты совпадают для

растворов данного электролита при одинаковой его концентрации в растворе. Отсюда следует, что растворы электролитов ведут себя аналогично и при пропускании электрического тока и в его отсутствии. На основании этого С.Аррениус пришел к выводу, что диссоциация (ионизация) молекул растворенного электролита на ионы происходит не под действием электрического тока (как считали в то время все ученые), а уже при самом растворении электролита в воде, независимо от того, пропускают через раствор электрический ток или нет.

Такой распад молекул электролита на ионы при растворении его в воде или другом растворителе или при расплавлении называется электрической диссоциацией (или ионизацией).

Направленное движение образующихся при диссоциации ионов обуславливает возникновение электрического тока в растворах и расплавах электролитов, которые являются проводниками второго рода.

Благодаря электролитической диссоциации в растворе увеличивается общее число частиц, в результате чего изотонический коэффициент i становится больше единицы, а следовательно, возрастают осмотическое давление и другие коллигативные свойства растворов электролитов по сравнению с раствором неэлектролита той же концентрации. Таким образом, электролитическая диссоциация электролитов на ионы является причиной отклонения коллигативных свойств растворов электролитов от законов Вант-Гоффа и Рауля.

На основании своих наблюдений и выводов С.Аррениус создал **теорию электролитической диссоциации**, которая явилась первой научно обоснованной теорией растворов. В признание особого значения теории электролитической диссоциации для развития химии основоположнику этой теории С.Аррениусу в 1903 году была присуждена Нобелевская премия по химии.

Согласно этой теории, при растворении в воде или расплаве электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Как и молекулы растворителя, ионы находятся в состоянии хаотического теплового движения. При пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита положительно заряженные ионы передвигаются к катоду, поэтому их называют катионами (Na^+ , Ca^{2+} , H^+), а отрицательно заряженные ионы движутся к аноду, поэтому называются анионами (Cl^- , OH^-). Согласно Аррениуса процесс диссоциации обратим (это справедливо для слабых и средних электролитов), так как наряду с распадом электролитов на ионы, происходит обратный процесс ассоциации – соединение ионов в молекулы. В итоге в растворе электролита устанавливается ионное равновесие, поэтому в уравнении электролитической диссоциации слабых и средних электролитов ставят знак обратимости:



Теория электролитической диссоциации С.Аррениуса – это физическая теория, поэтому не учитывала химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Самым серьезным недостатком теории С.Аррениуса является то, что эта теория не объясняет **причину** диссоциации электролитов на ионы. Аррениус не задавался мыслью, почему электролиты в воде распадаются на ионы. Роль растворителя при диссоциации электролита Аррениусом не учитывалась и полученные при диссоциации ионы рассматривались как свободные, независимые от молекул растворителя частицы, то есть несольватированы, так как нет химического взаимодействия между ними. Поэтому эта теория не могла объяснить различную степень диссоциации одного и того же электролита в разных растворителях, зависимость степени диссоциации электролита от его концентрации в растворе, была неприменима к растворам сильных электролитов. Теория С.Аррениуса относится к слабым и средним электролитам и имела исключительно важное значение для развития теории слабых электролитов.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полученные при диссоциации ионы не просто механически распределены в растворителе, а между растворителем и растворенным электролитом имеет место взаимодействие, и природа растворителя при этом небезразлична.

В развитии теории электролитической диссоциации внесли свой вклад создатель химической теории растворов Менделеев Д.И., а также Каблуков И.А. и Кистяковский В.А., которые на основе химической (гидратной) теории растворения объяснили, почему электролиты диссоциируют на ионы. Они отмечали, что электролитическая диссоциация вызывается не только ослаблением притяжения ионов в растворителе, но и взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Именно гидратация является **главной** причиной диссоциации электролита в водном растворе.

Влияние растворителя и растворенного вещества на ионизацию (диссоциацию)

Ионизация электролитов зависит от природы электролита и природы растворителя. В зависимости от структуры растворяющегося электролита его диссоциация (ионизация) протекает по-разному. Наиболее типичны при этом два случая. Один из них – это диссоциация электролитов ионной природы (ионный тип кристаллической решетки, например, NaCl , KCl), второй – ионизация электролита молекулярной природы, то есть растворенного вещества, состоящего из полярных молекул (например, HCl).

При растворении электролита с ионной структурой, например, KCl диполи воды (полярного растворителя) за счет ориентационного ион-дипольного взаимодействия притягиваются расположенными на

поверхности кристалла калий-хлорида ионами K^+ и Cl^- . При этом к ионам калия полярные молекулы воды (диполи воды) притягиваются своими отрицательными полюсами, а к ионам Cl^- диполи воды притягиваются положительными полюсами. Таким образом, вода **гидратирует** поверхностные ионы в кристалле калий-хлорида, и гидратация (сольватация для других растворителей) всегда является **первой стадией** диссоциации любого электролита в воде.

Если ионы электролита притягивают к себе полярные молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы электролита. В результате гидратации ослабевают силы межионного взаимодействия в кристалле калий-хлорида и вследствие теплового движения ионы K^+ и Cl^- поверхностного слоя кристалла переходят в раствор. Таким образом, на **второй** стадии вслед за гидратацией происходит диссоциация и в раствор переходят гидратированные (сольватированные) ионы калий-хлорида. После первого поверхностного слоя ионов в раствор переходят ионы следующего слоя, и таким образом постепенно весь кристалл растворяется.

При диссоциации **ионных** соединений у растворителя (воды и др.) одна роль – разъединение ионов электролита. Например, диссоциация калий-хлорид в воде – это процесс разъединения ионов K^+ и Cl^- ионного электролита между собой под действием полярных молекул воды, и причиной диссоциации электролита в воде является его гидратация.

Несколько иначе происходит **ионизация** электролита, состоящего из полярных молекул, например, HCl . В этом случае при растворении электролита происходит диполь-дипольное взаимодействие полярных молекул воды и полярных молекул HCl . При этом молекулы воды своими отрицательными полюсами притягиваются к положительным полюсам диполя HCl , а положительными полюсами диполи воды притягиваются к отрицательным полюсам HCl . Таким образом, и в случае ионизации электролитов молекулярной природы **первой** стадией ионизации является **гидратация** (сольватация) электролита полярными молекулами воды. При этом молекулы воды поляризуют молекулу HCl , то есть под действием полярных молекул растворителя происходит сильное смещение связывающих электронов (общей электронной пары) и связь $H-Cl$ становится ионной (рис. 6.1.). Эту **вторую** стадию ионизации электролита молекулярной природы называют поляризацией молекулы растворяемого вещества. Такая поляризация молекулы в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в молекуле HCl , а также с непрерывным тепловым движением окружающих её молекул воды приводит в конечном счете к распаду поляризованной молекулы на ионы. Таким образом, **третьей** стадией ионизации электролита (HCl) является собственно диссоциация, то есть разрушение поляризованной «молекулы» и образование гидратированных ионов, которые в результате диффузии распределяются по всему объему раствора. В результате процесса ионизации полярная молекула HCl расщепляется таким образом, что общая

электронная пара остается у атома хлора, который превращается в ион Cl^- , а ион водорода H^+ (то есть протон) внедряется в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образуя ион гидроксония H_3O^+ . Тогда уравнение ионизации HCl записывают следующим образом:

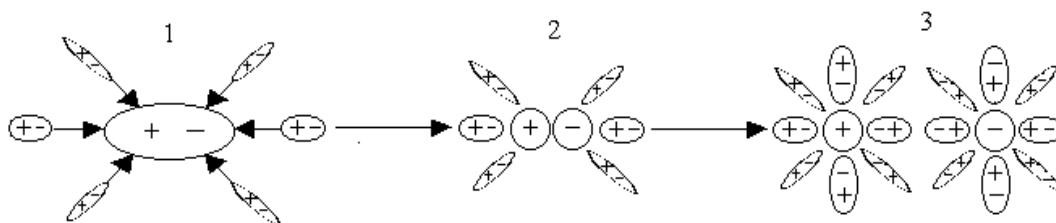
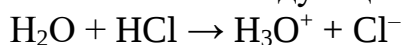


Рис. 6.1. Схема электролитической ионизации полярной молекулы в растворе:

1 – сольватация;

2 – ионизация;

3 – диссоциация.

Роль растворителя при ионизации электролита заключается не только в создании условий для поляризации полярной молекулы электролита и разделения ионов противоположного знака, но и в замедлении обратного процесса ассоциации ионов.

Молекулы растворителя взаимодействуют с растворяемым электролитом по закону Кулона:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2 \cdot \varepsilon}, \quad (6.1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость растворителя,

q_1 и q_2 – заряды взаимодействующих между собой частиц (например, ионов K^+ и Cl^- или заряды диполя H^+Cl^-);

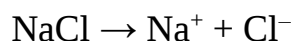
r – расстояние между взаимодействующими зарядами;

F – сила электростатического взаимодействия частиц (например, двух ионов).

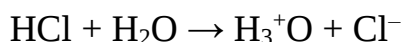
Из уравнения (6.1.), следует, что чем больше значение диэлектрической проницаемости растворителя, тем сила электростатического взаимодействия двух ионов (или других взаимодействующих частиц) меньше. Для воды $\varepsilon = 80$, то есть в воде силы притяжения между ионами (например, K^+ и Cl^-) уменьшаются в 80 раз по сравнению с вакуумом, поэтому диссоциация в воде будет более эффективна, чем в этаноле, для которого $\varepsilon = 25$. Поэтому вода является хорошим ионизирующим растворителем, так как очень полярный растворитель. Таким образом, диссоциация (ионизация) электролита

зависит не только от природы электролита, но и от природы растворителя. Чем полярнее растворитель (чем больше его диэлектрическая проницаемость ϵ), тем сильнее диссоциирует (ионизирует) электролит. Поэтому электролитическая диссоциация возможна не только в воде, но и в других растворителях, состоящих из полярных молекул, например, в HCN ($\epsilon=95$), муравьиной кислоте ($\epsilon = 58$) и т.д.

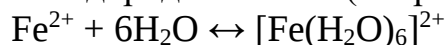
Полученные при диссоциации электролита ионы сольватированы (гидратированы) в результате электростатического взаимодействия ионов и молекул растворителя, при этом образуются относительно устойчивые соединения ионов с молекулами растворителя – **сольваты ионов (гидраты ионов)**, если растворителем является вода). Число молекул растворителя в сольватной оболочке ионов зависит от природы ионов, температуры и концентрации электролита в растворе. Поэтому в уравнениях диссоциации (ионизации) электролитов пишут формулы ионов, а не их гидратов или сольватов:



Исключение делают иногда для иона H^+ , чтобы подчеркнуть химический характер взаимодействия протона H^+ с молекулой воды с образованием устойчивого иона H_3O^+ :



При образовании гидратов молекулы воды с гидратируемым ионом могут быть связаны ковалентной связью (донорно-акцепторный механизм) или могут образовываться водородные связи (например, между OH^- и H_2O):



Устойчивость гидратированного иона зависит от природы иона и от радиуса иона: гидратация иона тем сильнее, чем меньше радиус иона и больше его заряд (таблица 6.1.).

Таблица 6.1.

Энтальпии гидратации ионов в водном растворе при 298 К

Ион	H^+	Na^+	K^+	Fe^{2+}	Fe^{3+}
ΔH°_{298} , кДж/моль	-1089	-398	-314	-1908	-4355

Из таблицы 6.1. следует, что при увеличении радиуса однозарядных ионов абсолютное значение энтальпии гидратации уменьшается. Гидратированный ион Fe^{3+} , заряд которого больше, а радиус меньше, чем иона Fe^{2+} , будет в водном растворе значительно устойчивее.

Гидраты катионов называются аквакатионы. Для многих аквакатионов известна химическая формула, в которой записывается число молекул воды в наиболее плотно связанной гидратной оболочке и это число для большинства катионов равно 4 или 6, например, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Степень электролитической ионизации (диссоциации) электролита

Электролиты в зависимости от их природы и природы растворителя могут ионизировать в растворе в различной степени. Например, ионные соединения (KCl, NaCl и др.) в воде диссоциируют практически нацело. Другие электролиты (например, уксусная кислота) ионизируют даже в воде в незначительной степени.

Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита при данных условиях пользуются понятием степени электролитической диссоциации (ионизации), введенное С.Аррениусом. Эта величина количественно характеризует способность электролитов ионизировать на ионы.

|| Степень электролитической ионизации (диссоциации) α равна отношению числа молекул электролита, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита, введенных в раствор.

Иными словами, α – это доля молекул электролита, распавшихся на ионы:

$$\alpha = \frac{N_{\text{ион}}}{N_{\text{общ}}}, \quad (6.2.)$$

где α – степень ионизации (диссоциации), обозначается греческой буквой «альфа»;

$N_{\text{ион}}$ – число молекул электролита, распавшихся на ионы;

$N_{\text{общ}}$ – общее число растворенных молекул электролита.

Степень ионизации выражается либо в долях единицы, либо в процентах и изменяется от нуля (если растворенное вещество является неэлектролитом) до 100% (если электролит полностью продиссоциировал на ионы). Если $\alpha = 0,2$ или 20%, то это означает, что из каждых 100 растворенных молекул электролита 20 молекул распалось на ионы. Чем больше численное значение α , тем сильнее электролит распадается на ионы.

В зависимости от степени ионизации α в не очень разбавленных растворах все электролиты подразделяют на **сильные**, **слабые** и **средней силы**. Сильными принято считать те электролиты, для которых $\alpha > 30\%$ ($\alpha > 0,3$), слабыми электролитами - если $\alpha < 3\%$ ($\alpha < 0,03$) и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$ (α от 0,03 до 0,3), причем все указанные значения α относятся к 0,1 н. раствору электролита.

К **сильным** электролитам в водных растворах относятся почти все соли. Из наиболее важных кислот к ним принадлежат H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , а также гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, муравьиная HCOOH , сернистая H_2SO_3 , азотистая HNO_2 , ортофосфорная H_3PO_4 и др.).

К **слабым** электролитам принадлежат большинство органических кислот, а также некоторые неорганические соединения: H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2O , H_3BO_3 , HClO , NH_3 , HgCl_2 и др.

Степень электролитической ионизации зависит от природы электролита и природы растворителя. Так, для $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л в водном растворе степень ионизации $\alpha = 0,013$ (или 1,3%), а для $c(\text{HCN}) = 0,1$ моль/л в водном растворе $\alpha = 10^{-4}$ (или 0,01%), то есть в воде синильная кислота является более слабым электролитом по сравнению с уксусной кислотой. Ионизации электролитов способствует полярность молекул растворителя, чем полярнее растворитель (больше диэлектрическая проницаемость ϵ), тем сильнее электролит распадается на ионы, то есть больше значение α электролита. Например, степень ионизации кислоты в водном растворе будет больше, чем в менее полярном этаноле.

Степень ионизации зависит также от температуры. Диссоциация электролитов сопровождается поглощением или выделением теплоты, что связано с различной способностью к гидратации ионов и молекул электролита. Следовательно, степень ионизации электролита должна зависеть от температуры. Влияние температуры можно оценить по принципу Ле Шателье. Если электролитическая ионизация протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то с повышением температуры α увеличивается. Например, процесс ионизации воды эндотермический:

$\Delta H^\circ_{\text{дисс}} = +56,5$ кДж/моль, поэтому при нагревании воды концентрация ионов H^+ и OH^- в воде увеличивается:

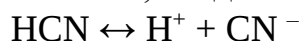


Если электролитическая ионизация протекает с выделением теплоты (например, ионизация уксусной кислоты в водном растворе при температуре 20°C и выше), то с повышением температуры α уменьшается. Иногда зависимость α электролита от температуры проходит через максимум: вначале при повышении температуры α увеличивается, а при дальнейшем нагревании раствора электролита степень ионизации начинает уменьшаться. Например, максимальное значение степени ионизации уксусной кислоты в водном растворе наблюдается примерно при 20°C . В соответствии с принципом Ле Шателье такая зависимость α от температуры объясняется переменной знака ΔH ионизации, что связано с различным влиянием температуры на гидратацию ионов и нейтральных молекул электролита.

На степень ионизации влияет также **концентрация** электролита в растворе: при разбавлении раствора электролита (добавлении растворителя) степень ионизации электролита увеличивается, причем для слабого электролита она значительно возрастает. Так, в растворе, содержащем 1 моль CH_3COOH в 1 литре H_2O степень ионизации $\alpha = 0,0038$ (или 0,38%),

при стократном разбавлении раствора водой α возрастает до 0,041 (или 4,1%), а при десятитысячекратном разбавлении – до 0,306 (или 30,6%), и при очень большом разбавлении α достигает предела. При разбавлении раствора электролита водой усиливается прямой процесс ионизации слабого электролита, в то же время обратный процесс образования молекул из ионов затрудняется, так как для образования молекулы должно произойти столкновение ионов, вероятность которого с разбавлением раствора уменьшается, поэтому с уменьшением концентрации электролита степень его ионизации увеличивается.

На степень ионизации слабых и средних электролитов влияет и добавление одноименных ионов. Так, введение в равновесную систему



сильно диссоциирующей соли этой кислоты (например, KCN) увеличит концентрацию ионов CN^- , что в соответствии с принципом Ле Шателье приведет к сдвигу равновесия ионизации кислоты HCN влево, то есть к уменьшению степени ионизации кислоты. Аналогично при добавлении сильной кислоты (например, HCl или HNO_3) возрастает концентрация одноименных ионов H^+ , что также приводит к уменьшению степени ионизации HCN. Таким образом, введение в раствор слабого или среднего электролита одноименных ионов уменьшает степень его ионизации.

Концентрацию иона, образующегося при диссоциации (ионизации) электролита можно определить по формуле:

$$c_{\text{ион}} = c_{\text{эл}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{ион}}, \quad (6.3.)$$

где $c_{\text{ион}}$ — молярная концентрация иона электролита, моль/л;

$c_{\text{эл}}$ — молярная концентрация электролита, моль/л;

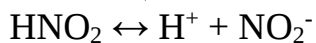
α — степень ионизации электролита;

$n_{\text{ион}}$ — число данного вида ионов (катиона или аниона), которое получается при ионизации одной молекулы электролита.

Пример 1. Для $c(\text{HNO}_2) = 0,1$ моль/л в водном растворе степень ионизации кислоты при 25°C равна 0,08 или 8%. Рассчитайте молярные концентрации ионов электролита в данном растворе.

Решение.

Ионизация азотистой кислоты протекает по уравнению:



$$c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_2^-) = c(\text{HNO}_2) \cdot \alpha \cdot n_{\text{ион}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,08 \cdot 1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

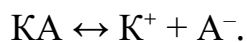
**Применение закона химического равновесия к ионизации
слабых и средних электролитов.
Константа ионизации**

Диссоциация большинства сильных электролитов протекает практически нацело, то есть необратимо:



Распад на ионы слабых и средних электролитов протекает **обратимо**, так как к ним относятся вещества молекулярной природы, поэтому процесс их распада на ионы протекает через полярные ковалентные связи (то есть готовых ионов, как в NaCl, в них нет), а заканчивается образованием **новых** ионов, поэтому этот процесс называется **ионизацией** (а не диссоциацией, как в случае ионных соединений типа NaCl).

Обратимый процесс ионизации слабого (или среднего) электролита в конечном итоге приводит к установлению химического равновесия между молекулами и ионами электролита:



При этом число молекул электролита КА, распавшихся на ионы в единицу времени, равно числу молекул КА, образовавшихся за счет соединения ионов K^+ и A^- по обратной реакции ассоциации ионов. В результате ионизации электролита в растворе устанавливаются равновесные концентрации ионов K^+ и A^- и неионизированных молекул КА, не изменяющиеся во времени при постоянных условиях.

К установившемуся химическому равновесию можно применить закон действия масс (закон химического равновесия) и записать выражение для константы равновесия:

$$K_{\text{ион}} = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{КА}]}, \quad (6.4)$$

где $[\text{K}^+]$ и $[\text{A}^-]$ – равновесные молярные концентрации соответствующих ионов, моль/л;

$[\text{КА}]$ – равновесная молярная концентрация неионизированных молекул электролита, моль/л.

Константа равновесия $K_{\text{ион}}$, отвечающая ионизации электролита, называется **константой ионизации**, так как она количественно характеризует способность электролита ионизировать (диссоциировать), то есть распадаться на ионы: чем больше численное значение константы ионизации, тем сильнее ионизирует электролит, то есть более сильный электролит.

Например, уравнение ионизации и выражение для константы ионизации уксусной кислоты имеют вид:



$$K_{\text{ион}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Численное значение константы ионизации, как и степени ионизации, зависит от природы электролита, природы растворителя и температуры, но в отличие от степени ионизации константа ионизации **не зависит** от концентрации электролита в растворе. Для данного электролита и данного растворителя константа ионизации является характерной величиной и зависит лишь от температуры. Зависимость константы ионизации от температуры такая же, как и для степени ионизации α . Если процесс ионизации электролита эндотермический ($\Delta H > 0$), то с повышением температуры значение константы ионизации электролита увеличивается. Для некоторых веществ (например, CH_3COOH) зависимость $K_{\text{ион}}$ от температуры проходит через максимум и это объясняется переменной знака ΔH ионизации, что связано с различным влиянием температуры на гидратацию ионов и нейтральных молекул электролита.

Численные значения констант ионизации различных электролитов приводятся в справочниках в виде таблиц при какой-то определенной температуре (обычно при 25°C). Например, $K_{\text{ион}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \ll 1$. Данное значение константы ионизации характеризует **положение равновесия** ионизации – оно сильно смещено влево, показывает **состав** равновесной смеси – преобладают неионизированные молекулы CH_3COOH , характеризует силу данного электролита – слабый электролит.

Используя значения $K_{\text{ион}}$, можно сравнивать силу различных электролитов. Например, при 25°C $K_{\text{ион}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{ион}}(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^7$, $K_{\text{ион}}(\text{HCN}) = 1 \cdot 10^{-9}$. Таким образом, синильная кислота HCN самая слабая, а соляная кислота – самая сильная. Очень большое значение $K_{\text{ион}}(\text{HCl})$ свидетельствует о том, что это – очень сильная кислота и в водном растворе ионизирует практически нацело. В то же время $K_{\text{ион}}(\text{HCN}) \ll 1$, то есть синильная кислота – очень слабый электролит и в водном растворе распадается на ионы в незначительной степени.

Уравнение (6.4.) для константы ионизации электролита справедливо лишь для **разбавленных** растворов слабых и средних электролитов. При использовании его к **концентрированным** растворам и к растворам **сильных** электролитов необходимо вместо молярных концентраций частиц (ионов и молекул) использовать активности или активные концентрации частиц:

$$K_{\text{ион}} = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}} \quad (6.5.).$$

Активность связана с молярной концентрацией электролита соотношением:

$$a = c \cdot f, \quad (6.6)$$

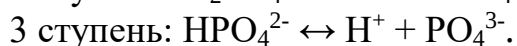
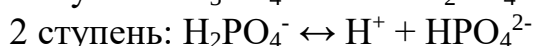
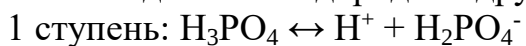
где a – активность электролита, моль/л;

c – молярная концентрация электролита, моль/л;

f – коэффициент активности.

Ступенчатый характер ионизации электролитов

Двухосновные и многоосновные кислоты (H_2CO_3 , H_3PO_4), а также двухкислотные и многокислотные основания, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ионизируют ступенчато и каждая ступень ионизации характеризуется собственной константой ионизации. Например, ионизация ортофосфорной кислоты протекает в три ступени и на каждой ступени последовательно отщепляется один ион водорода за другим:



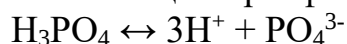
Константы ионизации первой, второй и третьей ступеней, обозначенные соответственно K_1 , K_2 и K_3 , при 25°C будут равны:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 8 \cdot 10^{-3};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,6 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}.$$

Суммарное равновесие ионизации ортофосфорной кислоты



характеризуется суммарной константой ионизации кислоты:

$$K_{\text{общая}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}.$$

Общая константа ионизации $K_{\text{общая}}$ и константы ионизации отдельных ступеней ионизации связаны друг с другом соотношением:

$$K_{\text{общая}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 7,6 \cdot 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{-13} = 2,9 \cdot 10^{-22}.$$

Ступенчатая ионизация электролита характеризуется тем, что ионизация по каждой последующей ступени происходит в меньшей степени, чем по предыдущей, то есть соблюдается неравенство $K_1 > K_2 > K_3 \dots \gg K_{\text{общая}}$. Такое неравенство характерно и для других многоосновных кислот и многокислотных оснований. Ориентировочно можно считать, что каждая последующая константа ионизации меньше предыдущей приблизительно в 10^5 раз. Поэтому в не очень разбавленных растворах ортофосфорной кислоты ионов PO_4^{3-} , образующихся при ионизации по третьей ступени, мало, так как степень ионизации по третьей ступени при 25°C ($c = 0,1$ моль/л) равна всего 0,25%, тогда как степень ионизации по первой ступени при данных условиях равна 25%, то есть ортофосфорная кислота является кислотой **средней** силы.

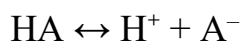
Первый ион водорода H^+ отрывается от нейтральной молекулы H_3PO_4 по первой ступени легче, чем по второй ступени, а по второй легче, чем по

третьей ступени, так как возрастает отрицательный заряд кислотного остатка и все больше надо затратить энергии для отрыва положительного заряженного иона H^+ . Такой же вывод получается, если применить принцип Ле Шателье: **накопление одноименных ионов H^+ по трем ступеням смещает равновесие обратимого процесса ионизации влево.**

Способность многоосновных кислот ионизировать ступенчато объясняет их склонность к образованию кислых солей, например, $KHSO_4$, KH_2PO_4 и др. Аналогично способность многокислотных оснований ионизировать ступенчато объясняет способность таких оснований образовывать основные соли, например, $(CuOH)_2CO_3$, $Zn(OH)Cl$ и др.

Так как ионизация слабого и среднего электролита заканчивается установлением химического равновесия, то это равновесие может смещаться при действии различных факторов.

Например, равновесие эндотермического процесса ионизации слабой одноосновной кислоты



можно сместить вправо (усиление ионизации кислоты HA) увеличением температуры, то есть нагреванием; разбавлением раствора электролита водой (то есть добавлением одного из исходных веществ), а также уменьшением концентрации образующихся ионов H^+ и A^- , то есть продуктов процесса ионизации (например, связывая ионы H^+ ионами OH^- щелочи, добавляемой в раствор данного кислотного электролита).

И, наоборот, для смещения равновесия ионизации влево (подавление ионизации кислоты HA) необходимо уменьшать температуру, а также увеличивать концентрацию ионов H^+ и A^- , то есть увеличивать концентрацию одноименных ионов посредством введения в раствор данного электролита сильной кислоты (например, HCl) или соли NaA .

Закон разведения (разбавления) Оствальда

Константа ионизации и степень ионизации электролита характеризуют количественно способность электролита распадаться на ионы, поэтому между ними существует связь.

Пусть имеется слабый электролит KA , ионизирующий на два иона. Молярная концентрация данного электролита в растворе равна $c(KA)$, а степень ионизации α . Тогда равновесие обратимого процесса ионизации $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$ будет характеризоваться константой ионизации:

$$K_{\text{ион}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}.$$

Равновесная концентрация $[K^+] = [A^-] = c(KA) \cdot \alpha$, а равновесная концентрация неионизированных молекул электролита

$$[KA] = c(KA) - c(KA) \cdot \alpha.$$

Тогда уравнение константы ионизации принимает следующий вид:

$$K_{\text{ион}} = \frac{c(KA) \cdot \alpha \cdot c(KA) \cdot \alpha}{c(KA) - c(KA) \cdot \alpha} = \frac{c(KA) \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Это соотношение называют **законом разведения (разбавления) Оствальда**.

Таким образом, математическое выражение закона разведения Оствальда имеет вид:

$$K_{\text{ион}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (6.7.).$$

Закон разведения Оствальда связывает константу ионизации со степенью ионизации и концентрацией электролита. Он дает возможность вычислять степень ионизации при различных концентрациях электролита, если известна его константа ионизации при данной температуре. Пользуясь уравнением (6.7.), можно также вычислять константу ионизации электролита, зная его степень ионизации и концентрацию электролита.

Уравнение (6.7.) выражает зависимость степени ионизации от концентрации электролита в растворе. Если электролит очень слабый, то его степень ионизации $\alpha \ll 1$. В этом случае уравнение (6.7.) упрощается, так как величиной α в знаменателе можно пренебречь. При этом закон разведения Оствальда принимает вид:

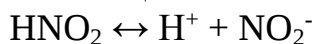
$$K_{\text{ион}} \approx c \cdot \alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{ион}}}{c}} \quad (6.8.).$$

Из этого уравнения следует, что степень ионизации электролита возрастает с разбавлением раствора растворителем, то есть с уменьшением концентрации электролита в растворе. При уменьшении концентрации электролита в 100 раз степень ионизации возрастает в 10 раз.

Пример 2. Для $c(\text{HNO}_2) = 0,1$ моль/л в водном растворе при 25°C степень ионизации $\alpha = 0,08$ или 8%. Рассчитайте константу ионизации азотистой кислоты.

Решение.

Ионизация азотистой кислоты протекает по уравнению:



$$K_{\text{ион}}(\text{HNO}_2) = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,1 \cdot (0,08)^2}{1 - 0,08} = 7 \cdot 10^{-4}$$

Пример 3. Для $c(\text{HCN}) = 0,1$ моль/л в водном растворе при 25°C степень ионизации равна 0,01%. Рассчитайте степень ионизации этой кислоты для $c(\text{HCN}) = 0,01$ моль/л.

Решение.

Рассчитаем константу ионизации кислоты, используя уравнение (6.8.), так как $\alpha \ll 1$:

$$K_{\text{ион}}(\text{HCN}) = c \cdot \alpha^2 = 0,1 \cdot (10^{-4})^2 = 1 \cdot 10^{-9}.$$

Рассчитываем степень ионизации кислоты для $c(\text{HCN}) = 0,01$ моль/л, учитывая, что константа ионизации от концентрации не зависит и является постоянной величиной при данной температуре:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{ион}}}{c}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-9}}{0,01}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ или } 3,2 \cdot 10^{-2}\%.$$

Степень ионизации HCN с разбавлением раствора увеличилась в 3,2 раза.

Теория растворов сильных электролитов

В настоящее время существуют две теории электролитической диссоциации: теория слабых и средних электролитов (классическая теория электролитической диссоциации С.Аррениуса) и теория сильных электролитов, основные положения которой разработаны П.Дебаем и Э.Хюккелем в 1923 г.

Согласно теории С.Аррениуса процесс диссоциации слабых электролитов – обратимый процесс, то есть в растворе электролита есть не только ионы, но и молекулы электролита.

Аррениус ошибочно считал, что и в растворах сильных электролитов происходит **обратимая** диссоциация электролита на ионы, так как найденные опытным путем значения электрической проводимости, изотонического коэффициента i , коллигативных свойств растворов **сильных** электролитов (осмотическое давление, ΔT_k и ΔT_3) оказываются меньше, чем следовало бы ожидать при 100%-ной диссоциации электролита, поэтому рассчитанная степень диссоциации электролита оказывалась меньше 100%.

Однако сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы и истинная степень диссоциации для них равна 100% вне зависимости от концентрации электролита в растворе, что подтверждается физическими и физико-химическими методами исследования. Рентгеноструктурное исследование кристаллов сильных электролитов типа KCl показало, что такие ионные соединения даже в твердом виде состоят не из молекул, а из положительно (K^+) и отрицательно (Cl^-) заряженных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки. Кроме того, исследование концентрированных растворов сильных электролитов оптическими методами показало отсутствие молекул даже в очень концентрированных растворах. Поэтому в водных растворах сильные электролиты практически полностью распадаются на ионы. И в отличие от растворов слабых электролитов их растворы содержат большое число ионов, то есть в не очень разбавленных растворах создается большая **плотность** ионов и расстояние между ионами мало. В результате между ионами возникают силы электростатического взаимодействия. При этом каждый ион в растворе окружается противоположно заряженными ионами,

в то время как ионы одноименного знака заряда располагаются дальше друг от друга. Каждый ион окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы». В таких растворах ионы не вполне свободны, движение их стеснено взаимным притяжением друг к другу. При этом ионы сольватируются, что также отражается на их свойствах.

В растворах сильных электролитов при повышенных концентрациях может происходить также **ассоциация ионов**. Так, в водных растворах, например, установлено образование ионов BaCl^+ , LiCl_2^- и др. При увеличении концентрации электролита вероятность ассоциации ионов возрастает.

Если же раствор сильного электролита (например, KCl) поместить в постоянное электрическое поле, разноименно заряженные ионы (K^+ и Cl^-) будут перемещаться к противоположно заряженному электроду. При этом каждый ион стремится двигаться в одну сторону (например, ион K^+ движется к катоду), а окружающая его «ионная атмосфера» - в противоположную сторону (ионы Cl^- движутся к аноду), то есть «ионная атмосфера» тормозит движение и уменьшает подвижность иона. Чем больше концентрация электролита в растворе, тем сильнее проявляется тормозящее действие «ионной атмосферы», так как силы межионного электростатического притяжения увеличиваются. В результате направленное движение ионов к электродам замедляется, а, следовательно, уменьшается число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, то есть электропроводность раствора уменьшается. Кроме того, движение ионов тормозится также сольватными оболочками.

В результате тормозящего действия «ионных атмосфер» (межионные взаимодействия) уменьшается эффективность ионов в таких явлениях, как электропроводность раствора, осмотическое давление, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов электролитов. Если теперь рассчитать степень ионизации сильного электролита (например, KCl) по измеренной опытным путем электропроводности его растворов (или по измеренному коллигативному свойству этого раствора), то получаются заниженные значения, то есть $\alpha < 100\%$, при этом с ростом концентрации сильного электролита степень ионизации его уменьшается.

Однако уменьшение степени ионизации электролита с ростом его концентрации объясняется не образованием молекул посредством соединения ионов, а увеличением межионных взаимодействий, вследствие чего подвижность ионов в растворе уменьшается. Поэтому, определенное по электропроводности (или по коллигативным свойствам) раствора значение степени диссоциации α **сильных** электролитов называется кажущейся степенью диссоциации, так как она не соответствует действительной степени распада электролита на ионы.

Таким образом, все указанные выше изменения в растворах **сильных** электролитов не связаны с уменьшением истинной степени ионизации, как это имеет место у слабых электролитов при увеличении их концентрации в растворе, а обусловлены проявлением кажущейся степени диссоциации сильного электролита. В результате тормозящего действия друг на друга ионы в меньшей степени проявляют себя в растворе сильного электролита и поэтому будет казаться, что концентрация этих ионов в растворе меньше, чем на самом деле. Поэтому для оценки концентрационных эффектов в растворах сильных электролитов (то есть взаимного притяжения противоположно заряженных ионов, гидратации ионов, неполной диссоциации электролита, если она имеет место и других эффектов) американским ученым Льюисом в 1907 году было введено понятие о кажущейся концентрации, которая называется **активность** или активная концентрация.

Под активностью электролита понимают эффективную (условную, кажущуюся) концентрацию, которую проявляет электролит в данной среде, то есть в соответствии с которой он участвует в различных процессах, в том числе и химических реакциях.

Иными словами, *активность – это такая величина, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, действительные для идеальных (или предельно разбавленных) растворов, делает их применимыми к реальным растворам, в том числе растворам сильных электролитов.*

Активность выражает активную концентрацию электролита в растворе, отражая суммарно и влияние неполной диссоциации электролита (если она имеет место), и влияние взаимного притяжения разноименных ионов, и влияние гидратации ионов, и другие эффекты.

Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$a(X) = f(X) \cdot c(X), \quad (6.9.)$$

где $a(X)$ – активность растворенного вещества, моль/л;

$c(X)$ – истинная концентрация растворенного вещества, моль/л;

$f(X)$ – коэффициент активности вещества (X).

Коэффициент активности $f(X)$ выражает отклонение реального раствора (в том числе и раствора сильного электролита) с концентрацией $c(X)$ от поведения идеального раствора или бесконечно разбавленного раствора, то есть в отсутствии взаимодействий между частицами растворенного вещества (понятие об активности применимо не только к растворам электролитов, но и к любым другим реальным растворам, в которых проявляются концентрационные эффекты).

В концентрированных растворах электролитов коэффициент активности как правило, меньше единицы и тогда $a(X) < c(X)$. С разбавлением раствора электролита силы межионного взаимодействия уменьшаются, поэтому $f(X)$ увеличивается и приближается к единице для

предельно разбавленных растворов электролитов, в таких растворах активность и молярная концентрация равны между собой.

По уравнению (6.9.) можно определять активность не только электролита в целом, но и активность каждого вида ионов данного электролита. Коэффициенты активности электролита или иона в **разбавленных** растворах практически не зависят от природы ионов, так как межионные взаимодействия зависят только от зарядов ионов и их концентрации в растворе. При этом количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий в растворе является ионная сила раствора J . Чем больше ионов в растворе и больше их заряд, тем больше ионная сила раствора.

|| Ионная сила раствора равна полусумме произведений концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда.

$$J = \frac{1}{2} [v(X_1) \cdot Z_1^2 + v(X_2) \cdot Z_2^2 + \dots + v(X_n) \cdot Z_n^2], \quad (6.10)$$

где J – ионная сила раствора;

$Z_1, Z_2 \dots$ - заряды ионов X_1, X_2 и т.д.;

$v(X_1), v(X_2)$ и т.д. – моляльные концентрации ионов X_1, X_2 и т.д.

Если раствор электролита разбавленный, то вместо моляльных концентраций ионов можно использовать примерно равные им молярные концентрации ионов.

Для разбавленных водных растворов электролитов с ионной силой $J \leq 0,01$ коэффициент активности иона можно рассчитать по формуле:

$$\lg f_i = -0,5 Z_i^2 \sqrt{J}, \quad (6.11)$$

где f_i – коэффициент активности i -го катиона (аниона);

Z_i – заряд i -го катиона (аниона);

J – ионная сила раствора электролита.

Из уравнения (6.11) следует, что коэффициент активности иона в разбавленных растворах зависит только от его заряда и от ионной силы раствора: чем больше заряд иона и ионная сила, тем меньше коэффициент активности.

Пример 4. Рассчитайте ионную силу раствора, который на 1000 г воды содержит 0,1 моль K_2SO_4 и 0,02 моль $NaCl$.

Решение.

Согласно уравнению (6.10)

$$J = \frac{1}{2} [v(K^+) \cdot Z^2(K^+) + v(SO_4^{2-}) \cdot Z^2(SO_4^{2-}) + v(Na^+) \cdot Z^2(Na^+) + v(Cl^-) \cdot Z^2(Cl^-)] = \\ \frac{1}{2} [0,2 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-2)^2 + 0,02 \cdot (+1)^2 + 0,02 \cdot (-1)^2] = 0,32.$$

Роль электролитов в жизненных процессах

Биологические жидкости являются растворами различных электролитов, которые характеризуются определенной ионной силой. При нормальном функционировании организма ионная сила биологических жидкостей должна иметь вполне определенное значение и даже незначительные отклонения в ионной силе раствора вызывают в организме нежелательные процессы. Основными электролитами, которые содержатся в биологических жидкостях и тканях, являются NaCl , KCl , HCl , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaHCO_3 , CaCl_2 и др.

Ионы электролитов играют определяющую роль в создании осмотического давления различных биологических жидкостей. Кислотно-щелочное равновесие в крови и других биологических жидкостей определяется содержанием электролитов: Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , NaHCO_3 и др. Скорость многих биохимических реакций зависит от природы и концентрации присутствующих в жидкостях и тканях ионов электролитов.

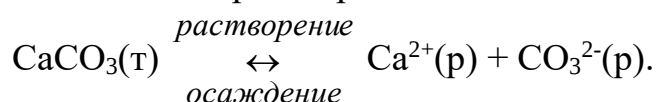
Организм человека постоянно теряет воду: частично с потом, частично через легкие, но в основном путем выделения мочи. При этом с мочой и потом теряется значительное количество электролитов. Концентрация ионов электролитов в тканях и биологических жидкостях поддерживается примерно постоянной. Поэтому приём и выделение солей тесно связаны с обменом воды. Постоянная концентрация ионов электролитов регулирует распределение воды в живом организме между внеклеточным пространством и клетками тканей, а также между внеклеточным пространством и мочой.

Равновесие между раствором и осадком малорастворимого электролита

При растворении твердого вещества в воде растворение прекращается, когда образуется насыщенный раствор, то есть когда установится равновесие между осадком растворяемого вещества и насыщенным раствором, то есть равновесие между прямым процессом растворения осадка растворяемого вещества и обратным процессом образования осадка, то есть осаждения твердого вещества из раствора. При растворении малорастворимого электролита, например, труднорастворимой соли CaCO_3 , в раствор при растворении этого вещества переходят не молекулы (как в случае растворения твердого неэлектролита), а ионы. Вследствие малой растворимости концентрация малорастворимого электролита в растворе очень мала, поэтому степень его ионизации равна 1, то есть он полностью при растворении распадается на ионы.

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается динамическое равновесие между твердой

фазой этого вещества в осадке и перешедшими при растворении в раствор ионами. При установившемся динамическом равновесии скорость прямого процесса растворения твердого электролита (осадка) будет равна скорости обратного процесса осаждения твердого электролита, то есть при равновесии в единицу времени в раствор переходит столько ионов малорастворимого электролита, сколько их снова возвращается в осадок. Например, в насыщенном растворе CaCO_3 устанавливается равновесие между осадком и насыщенным раствором



В соответствии с законом действия масс для обратимого процесса константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]_{(\text{т})}}.$$

Концентрация твердой соли в знаменателе $[\text{CaCO}_3]_{(\text{т})}$ представляет собой постоянную величину, которую можно ввести в константу равновесия:

$$K \cdot [\text{CaCO}_3]_{(\text{т})} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}].$$

При данной температуре произведение двух постоянных величин $K \cdot [\text{CaCO}_3]_{(\text{т})}$ тоже будет постоянной величиной и называется **константой растворимости K_S** или **произведением растворимости ПР**.

$$\begin{aligned} K_S(\text{CaCO}_3) &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}], \\ \text{ПР}(\text{CaCO}_3) &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \end{aligned} \quad (6.12).$$

Если при диссоциации малорастворимой соли образуются более двух ионов, то концентрации ионов берут в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам. Например, для равновесной системы, состоящей из кристаллов малорастворимого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и его ионов в насыщенном растворе



константа растворимости выразится уравнением:

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 \quad (6.13).$$

В общем случае для малорастворимого электролита K_nA_m константа растворимости или произведение растворимости имеет вид:

$$\begin{aligned} K_S(K_nA_m) &= [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \\ \text{или } \text{ПР}(K_nA_m) &= [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \end{aligned} \quad (6.14.)$$

Таким образом, **константа растворимости K_S** (или **произведение растворимости ПР**) малорастворимого электролита – это есть произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе, при этом концентрации ионов берутся в степени стехиометрических коэффициентов (при данной температуре эта величина постоянная).

Константа растворимости характеризует растворимость малорастворимого электролита при постоянной температуре в отсутствие

посторонних веществ. Чем меньше значение K_s , тем хуже электролит растворяется в воде и, следовательно, меньше будет концентрация его ионов в насыщенном растворе. Значения константы растворимости K_s (или ПР) малорастворимых электролитов приводятся в справочниках при данной температуре (обычно при 25°C). Например, для CaCO_3 и SrCO_3 константы растворимости при 25°C соответственно равны $5 \cdot 10^{-9}$ и $1,1 \cdot 10^{-10}$, то есть для SrCO_3 значение K_s меньше. Это значит, что растворимость стронций-карбоната меньше, чем кальций-карбоната, поэтому концентрация ионов в насыщенном растворе SrCO_3 тоже меньше.

Постоянство константы растворимости K_s при данной температуре не означает постоянства концентраций отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. Так, можно увеличить концентрацию ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе CaCO_3 , добавив, например, хорошо растворимой соли CaCl_2 . При этом равновесие обратимого процесса $\text{CaCO}_3(\text{т}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{р}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{р})$ по принципу Ле Шателье сместится влево, что приведет к увеличению скорости обратного процесса осаждения ионов с образованием осадка CaCO_3 . Через некоторое время вновь установится равновесие, характеризующееся величиной $K_s(\text{CaCO}_3)$, но равновесные концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} изменяются и $[\text{Ca}^{2+}]$ будет больше, а $[\text{CO}_3^{2-}]$ меньше по сравнению с прежним состоянием равновесия. Дополнительное осаждение CaCO_3 связано с тем, что при добавлении CaCl_2 произведение концентраций ионов стало больше константы растворимости: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > K_s(\text{CaCO}_3)$, то есть раствор станет **пересыщенным**.

Если же, наоборот, понизить концентрацию одного из ионов насыщенного раствора, связав, например, ион CO_3^{2-} в малодиссоциируемый ион HCO_3^- , добавив к насыщенному раствору соляную кислоту HCl , тогда равновесие $\text{CaCO}_3(\text{т}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{р}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{р})$ сместится вправо в соответствии с принципом Ле Шателье и осадок будет растворяться. Причиной растворения осадка CaCO_3 является то, что при добавлении HCl произведение концентраций ионов стало меньше константы растворимости: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] < K_s(\text{CaCO}_3)$. При этом осадок будет растворяться и равновесие будет смещаться вправо до тех пор, пока раствор снова не станет насыщенным, то есть когда $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ станет равным $K_s(\text{CaCO}_3)$, при этом равенство концентрации нарушается и $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{CO}_3^{2-}]$, так как концентрация CO_3^{2-} уменьшилась вследствие связывания этого иона в ион HCO_3^- , а концентрация иона Ca^{2+} увеличилась вследствие растворения некоторого количества осадка CaCO_3 .

Таким образом, на основании константы растворимости K_s можно установить условия растворения и образования осадков малорастворимого электролита:

1. Когда стехиометрическое произведение концентраций ионов в растворе малорастворимого электролита равно константе растворимости, то есть $[\text{K}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m = K_s(\text{K}_n\text{A}_m)$, то данный раствор будет **насыщенным** и не

будет происходить ни растворения осадка, ни его образования, то есть система находится в равновесном состоянии.

2. Если стехиометрическое произведение концентраций ионов в данном растворе малорастворимого электролита больше значения K_S , то есть больше произведения концентраций ионов в насыщенном растворе, то **данный** раствор будет **пересыщенным**. В этом случае часть растворенного вещества выпадет в осадок, пока раствор не станет насыщенным (то есть когда станет $[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m = K_S$).
3. Если $[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m < K_S(K_n A_m)$, то данный раствор станет **ненасыщенным** и осадок ($K_n A_m$) будет растворяться до тех пор, пока раствор не станет насыщенным, то есть пока не установится равновесие между раствором и осадком, при котором $[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m = K_S(K_n A_m)$.

Зная константу растворимости малорастворимого электролита при данной температуре, можно вычислить концентрацию ионов и концентрацию электролита в насыщенном растворе, то есть вычислить растворимость малорастворимого электролита. И, наоборот, зная растворимость, можно рассчитать константу растворимости труднорастворимого электролита.

Пример 5. Константа растворимости AgJ в воде при $25^\circ C$ равна $1 \cdot 10^{-16}$. Определить растворимость этой соли в воде при данной температуре.

Решение.

Растворимость данной соли – это концентрация AgJ в его насыщенном растворе, в котором данный электролит присутствует только в виде ионов



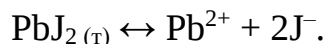
Обозначим через x – растворимость AgJ в воде (моль/л). Тогда молярные концентрации ионов Ag^+ и J^- будут равны: $[Ag^+] = [J^-] = c(AgJ) = x$ моль/л (степень диссоциации соли равна 1). Тогда $K_S(AgJ) = [Ag^+] \cdot [J^-] = 1 \cdot 10^{-16}$ или $x \cdot x = 1 \cdot 10^{-16}$.

Отсюда растворимость AgJ в воде $x = \sqrt{K_S} = \sqrt{1 \cdot 10^{-16}} = 10^{-8}$ моль/л.

Пример 6. Растворимость PbJ_2 в воде при $25^\circ C$ равна $1,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определите константу растворимости этой соли при данной температуре.

Решение.

Равновесие в рассматриваемой системе может быть представлено уравнением:



Тогда молярные концентрации ионов в насыщенном растворе данного малорастворимого электролита будут равны: $[Pb^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрация иона J^- в два раза больше, то есть $[J^-] = 2,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Отсюда $K_S(PbJ_2) = [Pb^{2+}] \cdot [J^-]^2 = (1,26 \cdot 10^{-3}) \cdot (2,52 \cdot 10^{-3})^2 = 8 \cdot 10^{-9}$.

Реакции образования и растворения осадков широко применяют в количественном анализе фармацевтических препаратов, а также в клиническом анализе хлоридов в моче, желудочном соке, крови, в санитарно-гигиенической практике при анализе питьевых вод.

При отравлениях солями Ba^{2+} , которые являются сердечными ядами, желудок промывается 1%-ным раствором $MgSO_4$. При этом образуется нерастворимый в воде и кислотах барий-сульфат, который выводится из организма. Аналогично при попадании в организм щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ или HF принимают $CaCl_2$ и тогда снова образуются малорастворимые электролиты: CaC_2O_4 и CaF_2 .

В человеческом организме локально может увеличиваться концентрация некоторых ионов, в результате чего могут образовываться нежелательные для организма осадки, вызывающие различные заболевания: осадок $CaCO_3$ (кальциноз – одна из причин атеросклероза), образование оксалатных камней $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в почках или в мочевыводящих путях, осадки фосфата кальция или NH_4MgPO_4 в виде мочевых камней, образование камней в суставах. Отложение солей в организме более вероятно в тех районах, в которых используется жесткая вода, в районах с жарким климатом или горячих цехах производства, так как концентрация солей в моче и других биологических жидкостях повышается и поэтому увеличивается термодинамическая возможность образования осадков.